

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 20 '61

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTFÜHRUNG
F. KUFFNER

92. BAND, 5. HEFT
MIT 38 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 10. NOVEMBER 1961)



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1961

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitation entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter“ von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. F. Kufner, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

92. Band / 5. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Breitenbach, J. W., G. Faltlhansl und E. Weber. Zur Frage der Copolymerisation von Vinylacetat mit Benzol (Kurze Mitt.).....	Seite 1100
Brukl, C., H. Nowotny und F. Benesovsky. Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V—Al—Si, Nb—Al—Si, Cr—Al—Si, Mo—Al—Si bzw. Cr(Mo)—Al—Si.....	967

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Untersuchungen im Dreistoffsystem Thorium—Uran—Bor

Von

L. E. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

Mit Hilfe von heißgepreßten und unter Argon geglühten Proben wird der Dreistoff Thorium—Uran—Bor röntgenographisch untersucht und die Aufteilung der Phasenfelder bei 1500 bzw. 800° C ermittelt. Die bekannten Phasen der Randsysteme werden bestätigt. Es tritt keine ternäre Phase auf, doch bilden ThB_4 und UB_4 eine lückenlose Mischreihe. Alle übrigen Kristallarten besitzen nur sehr beschränktes Lösungsvermögen.

Im Rahmen der Arbeiten über hochschmelzende Mehrstoffsysteeme von Übergangsmetallen mit Metalloiden haben wir den Dreistoff Thorium—Uran—Bor untersucht.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Uranpulver, Thoriumpulver (U. K. A. E. A., Winfrith) und Bor (H. C. Starek, Goslar; 94% B, Rest B_2O_3 und C). Die

Tabelle 1. Analyse des verwendeten Urans und Thoriums

Uran	0,14 %	Sauerstoff
Thorium	0,16 %	Kohlenstoff
	0,029%	Sauerstoff
	—	Stickstoff
	0,26 %	Silicium
	0,047%	Eisen

Analyse von Thorium und Uran ist in Tab. 1 angegeben. Die Gitterparameter: $a = 5,085 \text{ \AA}$ für Thorium und $a = 2,858$, $b = 5,876$, $c = 4,947 \text{ \AA}$ für Uran stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Die Proben wurden, wie bereits früher beschrieben¹, durch Drucksintern der Pulvermischungen hergestellt. Proben im Gebiet Th—UB₂—B wurden 15 Stdn. bei 1500°, im Gebiet Th—UB₂—U 2 Stdn. bei 800° C und Legierungen der Mischreihe (U, Th)B₄ 100 Stdn. bei 1500° C gegläht. Nach dieser Glühbehandlung wurden sämtliche Legierungen röntgenographiert (Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung).

Ergebnisse der Untersuchungen

Thorium—Bor

Im Zweistoff Th—B konnten die Phasen ThB₄^{2, 3} und ThB₆^{4, 5} bestätigt werden; die dabei ermittelten Gitterparameter (Tab. 2) stehen

Tabelle 2. Gitterparameter der Thoriumboride

Borid	Literaturwerte	Eigene Werte
ThB ₄	$a = 7,256 \text{ \AA}^{2, 3}$ $c = 4,113 \text{ \AA}$	$a = 7,258 \text{ \AA}$ $c = 4,113 \text{ \AA}$
ThB ₆	$4,113_2 \text{ \AA}^4$	$4,111 \text{ \AA}$

mit den Literaturwerten in Einklang. Für die von *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*⁶ angegebene Existenz der Phasen ThB und ThX₂ [nach *L. Brewer* und Mitarbeiter³ ein Th(O, B)₂-Mischkristall] ließ sich kein Hinweis finden. Einige Legierungen enthielten etwas ThO₂, doch ergab sich im Gitterparameter nur eine geringfügige Abweichung gegenüber reinem ThO₂; ein erheblicher Austausch von Sauerstoff durch Bor bzw. dessen Einbau ist daher auszuschließen.

Uran—Bor

Über Untersuchungen in diesem System wurde kürzlich berichtet; dabei konnten die Phasen UB₂, UB₄ und UB₁₂ bestätigt werden¹.

Uran—Thorium

In diesem System existiert keine intermediäre Phase⁷. Im Zweistoff selbst wurden keine Proben hergestellt, doch zeigte sich, daß die Legierung im Gebiet: Th—U—UB₂ dreiphasig und aus Th + U + UB₂ bestehen. Damit wird auch der Befund im System Th—U bestätigt.

¹ *L. E. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy*: Mh. Chem. **92**, 794 (1961).

² *A. Zalkin und D. H. Templeton*, AECD 2762, 3080 (1950); J. Chem. Phys. **18**, 391 (1950); Acta Cryst. **6**, 269 (1953).

³ *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton und C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951).

⁴ *P. Blum und F. Bertaut*, Acta Cryst. **7**, 81 (1954).

⁵ *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 209 (1950).

⁶ *L. H. Andersson und R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).

⁷ *G. G. Bentle*, Proceed. Genf 1958, Vol. 6, S. 156.

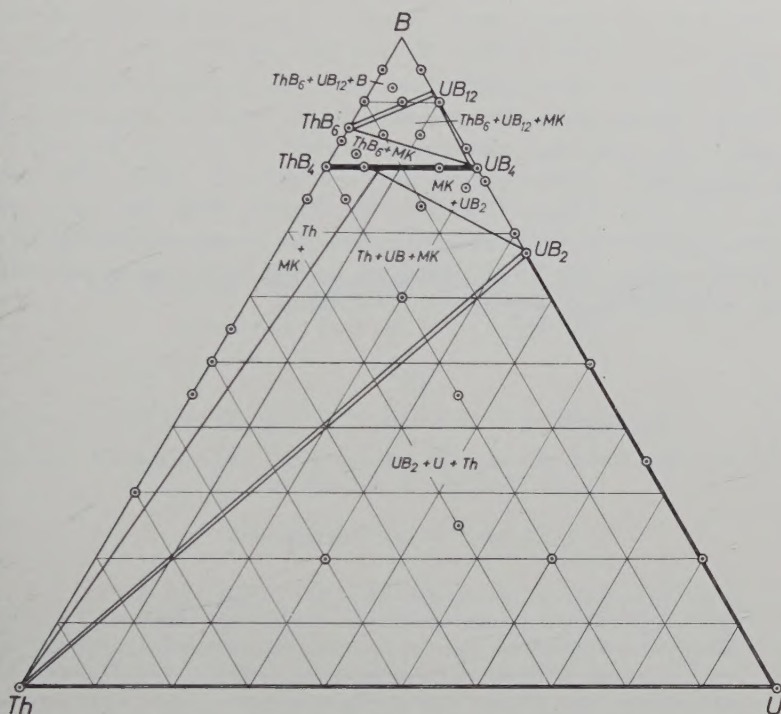


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Thorium—Uran—Bor (Th—UB₂—B; Schnitt bei 1500°, Th—UB₂—U: Schnitt bei 800°)

Thorium—Uran—Bor

Die Aufteilung der Phasenfelder des Systems für 1500 bzw. 800° C ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die isotypen Tetraboride bilden eine lückenlose Mischreihe (Abb. 2). Der Verlauf der Gitterparameter weist auf eine schwache Gitterdilata-tion hin, doch sind gering-füige Konzentrationsver-schiebungen durch die langen Glühzeiten nicht ausgeschlos-

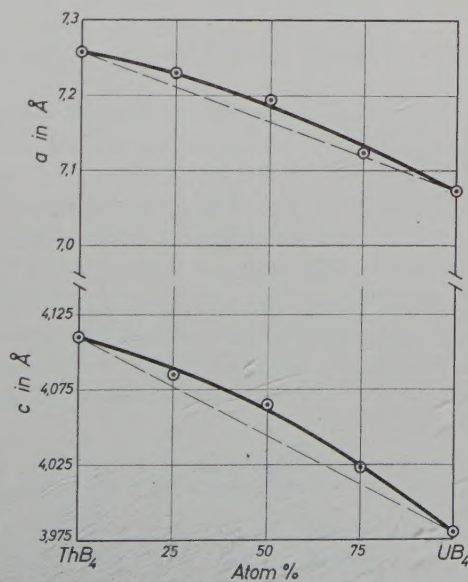


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten im System ThB₄—UB₄

sen. Auf der metallreichen Seite existieren ferner die Zweiphasengleichgewichte Th—UB₂, UB₂—(Th, U)B₄ und Th—(Th, U)B₄. Die Phasen Th und UB₂ stehen mit dem Mischkristall (Th, U)B₄ gemäß Verhältnis Th/U = 1,63 im Gleichgewicht. Der verhältnismäßig breite Zweiphasenbereich Th—(Th, U)B₄ weist auf eine geringe Stabilität von UB₂ hin. Auf der Bor-reichen Seite existieren noch die Gleichgewichte ThB₆—(Th, U)B₄, ThB₆—UB₁₂ und UB₁₂—(U, Th)B₄. Die Phasen ThB und UB₁₂ sind erwartungsgemäß mit der Uran-reichen Seite des Tetraboridmischkristalles im Gleichgewicht; das Th/U-Verhältnis beträgt 0,06. ThB₆ und UB₁₂ zeigen praktisch keine gegenseitige Löslichkeit.

Ein Beitrag zur Strukturchemie der Germanate

Zeolithe von Barium und Blei

Von

G. Eulenberger, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität Wien und
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Durch Fällung sowie beim Austausch an $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird das isotype Bariumgermanat-Hydrat hergestellt. Diese zeolithische Verbindung tritt mit wechselndem Verhältnis BaO/GeO_2 auf, wobei die Idealzusammensetzung bei $\text{Ba}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ liegt. Der Gitterparameter variiert von 7,64₃—7,65₇ kX · E. je nach Gehalt an BaO, mit dessen Überschuß auch ein höherer Wassergehalt verbunden ist. Der analoge Blei-Zeolith wird ebenfalls dargestellt, der Gitterparameter zu 7,63₉ kX · E. bestimmt. Die Entwässerung führt zu isotypen wasserfreien Germanaten, welche auch bei Ca, Sr und Pb gefunden werden.

Vor einiger Zeit wurde über die Existenz zeolithischer Germanate und deren Herstellung berichtet^{1, 2}. Es konnten dabei die Verbindungen vom Typ $\text{Me}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ für Me = Li, Na, K, NH₄, Rb, Cs, Ag und Tl nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß dieser Germanatzelolith besonders einfach aufgebaut ist und die tetraedrische Germanium-Sauerstoff-Koordination mit der oktaedrischen verknüpft. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Struktur mit dem Pharmakosiderit isotyp ist³. In Fortführung der Untersuchungen an wasserfreien und wasserhaltigen Germanaten^{4, 5} wurde die Frage geprüft, ob analoge Zeolithe mit zweiwertigen Ionen existieren.

¹ H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).

² A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).

³ J. Zemann, Acta cryst. **12**, 252 (1959).

⁴ A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster, Mh. Chem. **90**, 7 (1959).

⁵ A. Wittmann und P. Papamantellos, Mh. Chem. **91**, 855 (1960).

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten Intensitäten des zeolithischen Ba- und Pb-Germanats mit den entsprechenden Rb-, Cs- und Tl-Germanaten (Cr-K α -Strahlung).

(hkl)	Kation				
	Rb Int. beob.	Ba Int. beob.	Cs Int. beob.	Pb Int. beob.	Tl Int. beob.
100	10	10	9	6	2
110	—	—	—	—	—
111	3	3,5	3	3	6
200	7	7	7,5	9	10
210	1	—	—	—	—
211	9	9	10	10	10
220	8	8	9	8	9
221}	4,5	4	5	7	4
300}					
310	6	7	6	7	5
311	3	3,5	4	3	1
222	4	3	4	2	3
320	—	—	—	—	—
321	3,5	3	3	2	2
400	—	—	—	—	—
322}	3	3	3	2,5	2
410}					
330}	6	5	7	9	5
411}					
331	—	—	—	1,5	—
420	6	6	6	4	6
421	2	1	2	3	3
332	1	1	1	—	1
422	4,5	4	4	2	3
430}	5	5	6	5	2
500}					
431}	2	2	0,5	2	0,5
510}					
333}	3	3,5	4	5	1
511}					
432}	1	—	—	—	—
520}					
521	4,5	4	4	4	3
440	8	8	8	8	7
441}	5,5	4,5	7	9	3
522}					
433}	3,5	4	3	3	2
530}					
531	3	3	3	6,5	1
442}	5	4	4	2	3
600}					
610	—	—	—	2	—
532}	4,5	3	4	3	3
611}					

Es war naheliegend zu versuchen, aus dem Ammoniumzeolith durch Austausch mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - bzw. CaCl_2 -Lösungen ein zeolithisches Ca-Germanat herzustellen. Nach Behandlung mit einer 0,02 molaren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung entsteht jedoch keine isotype Verbindung, sondern es bilden sich im ersten Fall schlecht kristallisierte Produkte, die sich bisher der Identifizierung entzogen. Bei Verwendung einer molaren CaCl_2 -Lösung bleibt der Ammonzeolith überhaupt unverändert. Ferner wurde versucht, die entsprechende Verbindung durch Ausfällen herzustellen, ähnlich wie dies bei den Alkalizeolithen beschrieben worden ist [GeO_2 -Lösung 0,04 m und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung 0,02 m]. Auf diese Weise konnten jedoch nur Germanate erhalten werden, deren Zusammensetzung vermutlich bei $\text{CaO} \cdot 3 \text{GeO}_2$ liegen dürfte.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Strontium beobachtet, allerdings ließ sich bei den Austauschversuchen mit Ammonzeolith und 0,03 m $\text{Sr}(\text{OH})_2$ eine geringfügige Veränderung in den Intensitäten im Röntgenogramm des behandelten Zeoliths feststellen.

Der Bariumgermanat-Zeolith

Auch im Falle des Bariums wurden verschiedene Herstellungsmethoden angewendet. Ein Präparat (1) stellten wir, wie folgt, her:

250 ml einer 0,04 m Lösung von GeO_2 wurden in der Siedehitze mit 167 ml einer 0,03 m Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ versetzt. Das Molverhältnis bei der Fällung betrug demnach $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{GeO}_2 = 1 : 2$. Primär fällt ein Gel aus, das beim Erwärmen in wenigen Min. einen sich gut absetzenden Niederschlag bildet. Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß und CO_2 -Ausschluß (Natronkalkturm) wurde der Niederschlag in einen Glassintertiegel filtriert, mit 75 ml Wasser gewaschen und über Silikagel im Vak. getrocknet.

Bei einem anderen Präparat (2) arbeiteten wir dagegen mit einem Molverhältnis $\text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{GeO}_2 = 1 : 4$. Der Niederschlag wurde hier außerdem mit 10 ml Aceton gewaschen, sodann 48 Stdn. im Vak. über Silikagel getrocknet.

Bei zwei weiteren Versuchen (Proben 3 und 4) gingen wir vom Ammonzeolith aus. 100 mg Ammonzeolith wurden 48 Stdn. der Einwirkung einmal einer 0,04 m Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (50 ml), zum anderen einer 0,5 m Lösung von BaCl_2 ausgesetzt. Das Austauschprodukt wurde nach Filtration mit 50 ml Wasser gewaschen und wieder im Vak. über Silikagel getrocknet.

Eine röntgenographische Untersuchung der beschriebenen Proben ergibt eindeutig Isotypie mit dem Alkalizeolith, wobei sich die Intensitäten in ganz charakteristischer Weise verändern. Die Intensitätsfolge stimmt praktisch vollkommen mit jener von Rb- bzw. Cs-Zeolith überein (Tab. 1). Es handelt sich daher ohne Zweifel um ein zeolithisches Bariumgermanathydrat. Zum Beweis ist in Tab. 2 eine Intensitätsrechnung eines Pulverdiagramms von Probe 1 wiedergegeben. Die Übereinstimmung von gerechneten und beobachteten Intensitäten bei Annahme von $2,6 \text{BaO}/7 \text{GeO}_2$ ist für einen Parameter $x = 0,4$ (statistische Verteilung der Ba-Ionen^{1, 2}) befriedigend. Für $x = 0,5$ (nur Kantenmitte), ebenso

wie für andere benachbarte Lagen, ergibt sich nur eine grobe Näherung. Es zeigt sich die Tendenz, wonach die Pulverdiagramme des durch Fällung gewonnenen Ba-Zeoliths besser mit jenem der Cs-Verbindung übereinstimmen, während die Röntgenogramme des durch Austausch gewonnenen Ba-Zeoliths eher mit der analogen Rb-Verbindung in Einklang stehen.

Tabelle 2. Intensitätsberechnung für das zeolithische Ba-Germanat (Cr-K α -Strahlung)

(hkl)	Int. ber.	Int. beob.	(hkl)	Int. ber.	Int. beob.
100	41,2	10	332	1,6	1
110	1,1	—	422	4,1	4
111	4,9	3,5	430		
200	28,4	7	500	4,4	5
210	1,3	—	431		
211	47,5	9	510	4,0	2
220	35,1	8	333		
221			511	0,7	3,5
300	9,6	4	432		
310	12,8	7	520	0,5	—
311	3,4	3,5	521	4,5	4
222	8,3	3	440	13,8	8
320	0,5	—	441		
321	3,8	3	522	7,3	4,5
400	0,1	—	433		
322			530	4,9	4
410	4,4	3	531	0,8	3
330			442		
411	11,2	5	600	9,6	4
331	0,6	—	610	1,2	—
420	12,9	6	532		
421	0,7	1	611	4,9	3

Eine Analyse der erhaltenen Bariumgermanat-Hydrate geht aus Tab. 3 hervor.

Daraus ergibt sich ein Verhältnis BaO/GeO₂, das zwischen 2,6/7 und 1,8/7 variiert. Ähnliche Schwankungen, allerdings nicht so stark ausgeprägt, wurden übrigens gelegentlich bei den Alkalizeolithen angetroffen. Mit dem wechselnden BaO/GeO₂-Verhältnis geht auch eine verschieden große Menge an gebundenem Wasser einher. Daß es sich um Reste an freiem Ba(OH)₂ handelt, läßt sich, wie weiter unten ausgeführt ist, auf Grund des variablen Zellvolumens weitgehend ausschließen.

Mit der Abnahme des Ba-Gehaltes vermindert sich der Wassergehalt (von 8,2 auf 7,1 Mole in der Elementarzelle), bei welchem jedoch eine teilweise Adsorption nicht ausgeschlossen werden kann. Der gegenüber den

Alkalizeolithen erhöhte Wassergehalt kann durch die größere Fähigkeit des zweiwertigen Ions, Wasser zu koordinieren, erklärt werden. Wie zu erwarten, zeigt das bei einem Ba-Überschuß gefällte Produkt (1) den höchsten, das bei GeO_2 -Überschuß gefällte (2) einen wesentlich niedrigeren BaO-Gehalt. Zur Kompensation der Ladung von gegenüber der Alkali-

Tabelle 3. Analysenwerte der Ba-Germanathydrate

Präparat	1	2	4
H_2O	11,60%	11,07%	11,19%
BaO	30,95%	27,83%	24,51%
GeO_2	57,45%	61,10%	64,30%

zeolithen entsprechenden Formel $\text{Ba}_{1,5}\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4-6 \text{H}_2\text{O}$ zusätzlich aufgenommenen Ba-Ionen muß ein Einbau von Hydroxylionen angenommen werden. Aus dem Austauschversuch mit BaCl_2 wird eine Probe (4) erhalten, die dem Idealverhältnis entsprechend den Alkalizeolithen, nämlich $\text{Ba}_{1,5}\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4-6 \text{H}_2\text{O}$ am nächsten kommt. Hierbei ist die zusätzliche Wasseraufnahme berücksichtigt, wie sie insbesondere bei dem Li- und Na-Zeolith beobachtet wurde. Der geringe Ba-Gehalt dieser Probe erklärt sich durch das Fehlen eines Protonenakzeptors bei der Herstellung.

Die Gitterkonstanten der 4 Präparate wurden sowohl aus Aufnahmen mit Cr- wie Cu-K α -Strahlung bestimmt, woraus sich folgende Werte ergeben (Tab. 4):

Tabelle 4. Gitterkonstanten verschiedener zeolithischer Ba-Germanathydrate

Probe Nr.	Gitterkonstante in kX.E.
1	7,64 ₅
2	7,64 ₃
3	7,65 ₅
4	7,65 ₇

Die um 7,65 kX · E. schwankende Gitterkonstante des Ba-Zeoliths liegt vergleichsweise mit den bei Alkalizeolithen gefundenen Parametern an der unteren Grenze und ist wesentlich kleiner als jene des Rb-Zeoliths (7,71 Å), dessen Kation einen fast gleich großen Ionenradius besitzt. Die kleinere Gitterkonstante dürfte demnach durch die höhere Ladung bedingt sein. Die relativ höhere Konzentration an Ba-Ionen bewirkt offensichtlich wegen des Bestehens eines Zeolithgerüsts (analog zur Komplexbildung) eine Kontraktion des Gitters. Dementsprechend steigt der Wert der Gitterkonstante mit abnehmendem Ba-Gehalt. Der Bereich um $\text{Ba}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ variiert derart, daß bei 1,8 BaO/7 GeO_2 Hydrogenwasser auftritt oder bei $\text{BaO}/\text{GeO}_2 > 2/7$ Hydroxylionen gebildet werden.

Eine Differentialthermoanalyse an Ba-Zeolithen läßt ähnlich wie bei den schweren Alkalizeolithen die endothermen Reaktionen (Abbau verschieden stark gebundenen Wassers) nicht so deutlich beobachten wie z. B. bei der Na-Verbindung. Trotzdem kann man zwei endotherme Bereiche erkennen, etwa von 120 bis 300° C sowie zwischen 400 und 500° C. Der erste Abbau kann wieder auf zeolithisches und Hydratwasser zurückgeführt werden, während die zweite Reaktion mit dem Hydroxylwasser (analog dem Hydrogenwasser) in Verbindung gebracht werden kann. Gefolgt werden diese endothermen Reaktionen von einer exothermen Bildung eines wasserfreien Germanats bei 575° C, das vermutlich ein Trigermanat darstellt. Dabei sei erwähnt, daß wir für dieses Germanat Isotypie mit den analogen Ca-, Sr- und Pb-Verbindungen nachweisen konnten.

Der wechselnde Gehalt an Hydrogenwasser wird nunmehr aus der isotypen Reihe $K_{0-1}H_{5-4}Fe_4As_3O_{16}$, $K_3HGe_7O_{16} \cdot 4 H_2O$ und $Ba_2Ge_7O_{16} \cdot 7 H_2O$ [$Ba_{2-x}H_{2x}Ge_7O_{16}$ bis $Ba_{2+x}Ge_7O_{16}(OH)_{2x}$] ersichtlich.

Der Bleigermanat-Zeolith

Durch Einwirkung einer 1 m Bleiacetatlösung auf den Ammonzeolith konnte auch das zeolithische Bleigermanat erfaßt werden, wobei sich vollkommene Isotypie mit der oben behandelten Struktur ergab. Diese Verbindung bildet demnach ein Gegenstück zu dem einwertigen Tl-Zeolith. Die Gitterkonstante liegt mit: $a_w = 7,639 \text{ kX} \cdot E$. wieder ganz nahe jener für den Ba-Zeolith, aber wieder in Richtung nach kleineren Werten. Die Auswertung einer Pulveraufnahme geht aus Tab. 5 hervor, wobei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Intensitäten bei der Pb-Verbindung einerseits und der Cs- bzw. Tl-Verbindung andererseits festzustellen ist (Tab. 2). Nach der Analyse liegt die Zusammensetzung bei: $Pb_{2,2}Ge_7O_{16}(OH)_{0,4} \cdot 6,6 H_2O$. Die geringere Anzahl der Pb- (wie auch der Ba-) Ionen gegenüber den Alkalizeolithen hat zur Folge, daß die Intensitäten, von den geringen Verschiedenheiten in den individuellen Parametern abgesehen, nicht völlig mit dem gleich schweren Ion, also Tl bzw. Cs übereinstimmen, sondern jeweils eine Tendenz nach dem nächst leichteren Ion (also Cs bzw. Rb) besitzen.

Die Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse beim Bleigermanat-Zeolith unterscheiden sich von jenen beim Ba-Zeolith nicht sehr stark, doch sind die Reaktionswärmen noch weniger ausgeprägt. Die beiden endothermen Reaktionen der Wasserabspaltung (bewegliches und unbewegliches Zeolithwasser bzw. der Abbau des Hydroxylwassers) liegen bei etwas höheren Temperaturen, Minima bei 240° bzw. 450°, während die exotherme Bildung des wasserfreien Germanats schon bei 570° erfolgt.

Diese Arbeit wurde durch das Bundeskanzleramt, Sektion IV — Verstaatlichte Betriebe, unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

Tabelle 5. Auswertung des Pulverdiagramms des zeolithischen Bleigermanats $\text{Pb}_{2,2}\text{Ge}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_{0,4} \cdot 6,6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität beobachtet	(hkl)	$10^3 \sin^2 \vartheta$ berechnet	$10^3 \sin^2 \vartheta$ beobachtet	Intensität beobachtet
100	22,4	22,9	6	332	492,8	—	—
110	44,8	—	—	422	538,4	538,4	2
111	67,2	67,4	3	430\}	560,0	559,2	5
200	89,6	89,9	9	500\}	582,4	583,4	2
210	112,0	—	—	431\}	604,8	604,0	5
211	134,4	133,7	10	510\}	649,6	—	—
220	179,2	179,3	8	333\}	672,0	671,6	4
221\}	201,6	201,9	7	511\}	716,8	716,8	8
300\}	224,0	224,8	7	432\}	739,2	738,6	9
310	246,4	247,0	3	520\}	761,6	761,3	3
311	269,9	269,9	2	521	784,0	783,2	6,5
320	291,2	—	—	440	806,4	805,6	2
321	313,6	314,3	2	441\}	828,2	—	2
400	358,4	—	—	522\}	851,2	850,4	3
322\}	380,8	379,8	2,5	433\}	896,0	896,1	3
410\}	403,2	403,8	9	530\}			
330\}	425,6	426,1	1,5	442\}			
411\}	448,0	447,7	4	600\}			
420	470,4	471,2	3	610			
421				532\}			
				611\}			
				620			

Der Dreistoff: Thorium—Bor—Kohlenstoff

Von

L. E. Toth, F. Benesovsky, H. Nowotny und E. Rudy

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der
Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1961)

Der Dreistoff: Th—B—C wird mittels gesinterter und geschmolzener Proben röntgenographisch untersucht; eine Aufteilung der Phasenfelder wird gegeben. Es treten mindestens vier ternäre Verbindungen auf: ThB_2C , ThBC , ThBC_2 und Th_2BC_2 . Ein Strukturvorschlag für ThB_2C , hexagonal mit C 32-ähnlichem Typ, wird gemacht. Th_2BC_2 ist an Luft unbeständig, während sich die übrigen ternären Phasen als verhältnismäßig stabil erweisen.

Wie in einer vorangegangenen Mitteilung¹ ausgeführt, existiert im Dreistoff: U—B—C eine ternäre Kristallart der Zusammensetzung UBC, für welche ein Strukturvorschlag gemacht wurde. Im Anschluß an dieses System wurden nach dem dort beschriebenen Verfahren etwa 100 Proben im Dreistoff: Th—B—C hergestellt, deren Lage aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die Glühtemperaturen lagen im Bereich: Th—ThC— ThB_4 zwischen 800 und 1000° C (Argon, 5 Stdn.), während im übrigen Gebiet 15 Stdn. bei rd. 1400° C getempert wurde.

Ähnlich wie bei U—B—C ergibt sich Übereinstimmung bezüglich der binären Kristallarten, d. h. Existenz und Struktur von ThC, ThC_2 , ThB_4 , ThB_6 und B_4C konnten bestätigt werden. Die Ausdehnung der homogenen Bereiche des Thorium-Mischkristalls, von ThC_{1-x} sowie von der Tieftemperaturform des Dicarbids wurden einer Arbeit von E. Rudy und F. Bene-

¹ L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **92**, 794 (1961).

sovsky² entnommen. Die Frage des möglichen Überganges von ThC nach ThC₂ (Hochtemperaturform) wurde nicht näher geprüft.

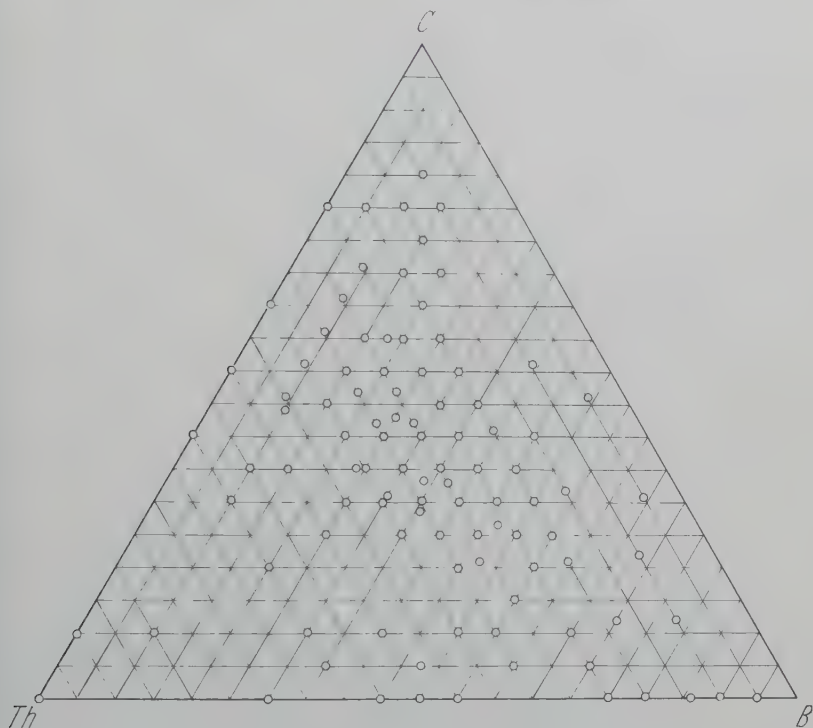


Abb. 1. Lage der untersuchten Proben im Dreistoff: Th—B—C

Der Dreistoff: Th—B—C

Abb. 2 vermittelt die Aufteilung der Phasenfelder in dem jeweils angegebenen Temperaturbereich. Es zeigt sich, daß die Th-Carbide und -Boride einander praktisch nicht lösen. Dagegen beobachtet man eine ausgeprägte Neigung zur Verbindungsbildung, indem mindestens vier Kristallarten nachweisbar sind. Analog wie im Falle von U—B—C existiert hier eine ThBC-Phase, die einen relativ ausgedehnten homogenen Bereich besitzt und mit dem thoriumreichsten Carbide bzw. Borid im Gleichgewicht steht. Tatsächlich weist auch das Pulverdiagramm eine nahe Verwandtschaft mit jenem von UBC auf, ohne daß es allerdings bisher gelang, eine Isotypie nachzuweisen bzw. die Struktur zu bestimmen.

ThB₂C: Eine weitere ziemlich stabile Kristallart liegt bei der ungefähren Zusammensetzung ThB₂C, welche Phase sich mit ThBC, einer

² Unveröffentlicht.

Während die Bor-ärmste ternäre Phase (s. w. u.) ähnlich wie ThC bzw. ThC₂ äußerst luftempfindlich ist und sofort zur Bildung von ThO₂ führt, erweist sich ThB₂C genügend beständig, so daß diese noch unge-

Tabelle 1. Auswertung eines Pulverdiagramms von ThB₂C;
Cu—K α -Strahlung

(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(001)	40,8	40,7	62	4
(100)	52,8	52,7	132	10
(101)	93,6	94,0	124	10
(110)	158,3	158,6	58	4
(002)	163,4	164,0	9,4	1—2
(111)	199,1	199,4	41	4—5
(200)	211,1	211,1	19	2
(102)	216,2	216,7	36	3—4
(201)	251,9	252,5	28	3
(112)	321,7	322,4	19	2
(003)	367,6	369,0	2,5	1—2
(210)	369,4		7,4	
(202)	374,5	375,2	15	2
(211)	410,2	411,0	25	4
(103)	420,4	420,3	12	2
(300)	474,9	474,9	5,2	1
(301)	515,7	516,4	9,5	1—2
(113)	525,9	525,7	9,5	1
(212)	532,8	533,1	18	2—3
(203)	578,7	578,4	8,7	1
(220)	633,2	634,0	4,2	0—1
(302)	638,3	638,8	8,4	1
(004)	653,4	—	1,4	0
(221)	684,0	685,2	8,7	2
(310)	686,0		8,7	
(104)	706,2	706,9	8,6	0—1
(311)	726,8	727,5	18	3
(213)	737,0	737,5	18	2
(222)	796,6	797,1	10	1
(114)	811,7	811,5	10	1
(303)	842,5	843,4	11	2
(400)	844,3		5,7	
(312)	849,4	850,1	23	3—4
(204)	864,5	864,7	12	1
(401)	885,1	885,9	14	2

klärte Phase sicherlich nicht ein Nebenprodukt darstellt. Die einfachste Besetzung von Bor- und Kohlenstoffatomen in der hexagonalen Zelle von ThB₂C wäre beispielsweise eine statistische Verteilung über die Plätze: $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Daraus würden einheitliche Abstände: Th—B bzw. Th—C mit 2,70 Å sowie B—B(C) = 1,95 Å resultieren. Den-

noch scheint eine statistische Verteilung wenig wahrscheinlich zu sein. Eine geordnete Besetzung der Punktlagen wäre unter Annahme einer Überstruktur (3fache c -Achse) möglich, wenn das in Abb. 3 gezeigte Muster (*Kagomé*) jeweils um 60° verdreht mit einer Metallschicht abwechselt. Dabei könnte die Kohlenstoffposition näher an zwei Metallatome heranrücken.

Ein anderer Strukturvorschlag wird durch die Phase ThAl_2 nahegelegt, welche im C 32-Typ kristallisiert und recht ähnliche Abmessungen zeigt wie ThB_2C . In diesem Falle müßte das hexagonale Bornetz in gebuckelter Form auftreten, so daß jeweils eine Einlagerung der Kohlen-

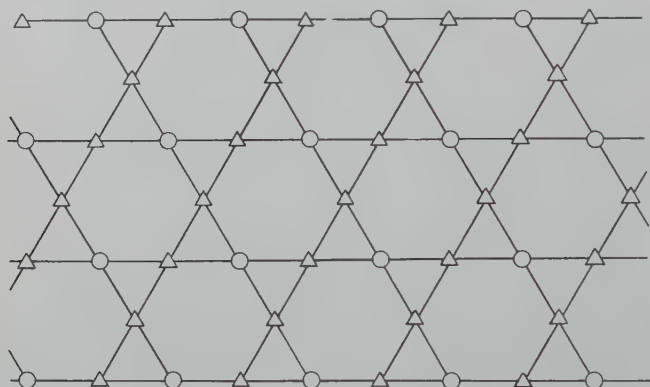


Abb. 3. Bor-Kohlenstoff-Kagomé als mögliches Bauelement in ThB_2C

stoffatome zwischen dem Bornetz und der Metallschicht erfolgen kann. Ähnlich wie bei UBC ist auch der Einlagerungscharakter sichtbar, wobei die kohlenstoffreiche Homogenitätsgrenze den größeren Gitterparametern entspricht.

ThBC_2 und Th_2BC_2 . Die erstgenannte Verbindung besitzt eine ziemlich komplizierte Struktur, die sich bisher der Aufklärung entzog. Außerdem tritt röntgenographisch in diesem Gebiet bei Sinterproben noch ein weiteres Linienmuster in Erscheinung, was entweder auf das Bestehen einer zweiten Modifikation oder einer eventuellen sauerstoffstabilisierten Phase hinweist.

Während ThBC_2 gegen Luft genügend beständig ist, zerfällt Th_2BC_2 ähnlich wie ThC_2 rasch. Tatsächlich dürfte auch der Aufbau von Th_2BC_2 mit jenem von ThC_2 eng verwandt sein.

Wir benützen die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der Arbeit über das System Wolfram-Silicium-Germanium hinzuweisen. Die Konzentrationsangaben in Abb. 2 auf Seite 368 sind mit 2 zu multiplizieren: z. B. 4 statt 2 Atom% Germanium.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract No. AD-91-591-EUC 1487, unterstützt.

Mono- und Disilicidsysteme der Eisengruppe

Von

A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und dem
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juli 1961)

Mono- und Disilicidsysteme der Eisengruppe werden an Hand von Schmelzproben röntgenographisch untersucht. Das System FeSi—CoSi bildet eine lückenlose Mischreihe (B 20). FeSi und CoSi lösen je 50 Mol% NiSi, wogegen NiSi (B 31) nur etwa 10 Mol% FeSi bzw. 20 Mol% CoSi zu lösen vermag. Die Angabe von B. Borén, wonach NiSi im B 20-Typ auftritt, kann nicht bestätigt werden. CoSi₂ und NiSi₂ sind lückenlos mischbar (C 1). NiSi₂ löst bis 30 Mol% FeSi₂, während FeSi₂ nur etwa 5 Mol% NiSi₂ aufnimmt. Im System FeSi₂—CoSi₂ ist die gegenseitige Löslichkeit sehr gering.

Nach Untersuchungen von L. N. Guseva¹ und E. N. Nikitin² besitzen manche Silicide von Übergangsmetallen typische Halbleitereigenschaften, so daß derartige Silicidkombinationen vor allem hinsichtlich ihres elektrischen bzw. thermoelektrischen Verhaltens geprüft wurden. Insbesondere studierten S. E. Mayer und A. I. Mlavsky³ die Monosilicide von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. Für MnSi konnte der Halbleitercharakter insoferne bestätigt werden, als die elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich 150—1000° C ein Maximum zeigt; dagegen ist CoSi ein metallischer Leiter. Die thermoelektrische Spannung ist bei sämtlichen Kombinationen, ferner bei CrSi₂ und MnSi₂ beträchtlich; von Inter-

¹ L. N. Guseva, Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. **112**, 681 (1957).

² E. N. Nikitin, J. Techn. Phys. U.S.S.R. **28**, 23 (1958).

³ S. E. Mayer und A. I. Mlavsky, Metallurg. Soc. Confer., Bd. V, 261, N. Y.-London 1960.

esse ist auch der Vorzeichenwechsel bei CoSi nach Zusatz von FeSi und die Abhängigkeit dieser Größe vom NiSi-Gehalt.

Über den Aufbau derartiger Systeme scheint wenig Sicheres bekannt zu sein. Man gewinnt sogar den Eindruck, daß die Messungen nicht immer an homogenen und im Gleichgewicht befindlichen Proben durchgeführt wurden.

Wir untersuchten daher röntgenographisch zunächst verschiedene pseudobinäre Schnitte der Mono- und Disilicide von Eisen, Kobalt und Nickel.

Die Monosilicide von Eisen, Kobalt und Nickel

Die Struktur der binären Silicide wurde bereits eingehend untersucht, wobei die Ergebnisse bezüglich FeSi und CoSi übereinstimmen⁴⁻⁷. Dagegen bestehen bei NiSi Diskrepanzen insofern, als *B. Borén*⁷ den B 20-Typ angibt, *K. Toman*⁸ aber an Hand von *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen den B 31-Typ nachweist.

In den von uns röntgenographisch untersuchten NiSi-Proben wurde eindeutig der B 31-Typ festgestellt, doch trat bereits nach Zusatz von 10 Mol% FeSi der B 20-Typ in Erscheinung. Es ist daher möglich, daß die von *Borén* hergestellte „NiSi“-Phase eisenhaltig war. Ausdrücklich wird in der Arbeit angeführt, daß die Röntgenogramme aus dem betreffenden Gebiete sehr linienreich waren und die Interferenzen außerdem diffusen Charakter hatten. Die größere Anzahl der beobachteten Linien läßt sich durch Annahme des komplizierten B 31-Diagramms erklären, während die diffuse Ausbildung desselben auf eine metastabile Kristallart (Hochtemperaturform) hinweist. Allerdings ließen sich auch in einer abgeschreckten Schmelze der Zusammensetzung NiSi keinerlei Anzeichen für das Bestehen des B 20-Typs feststellen.

Herstellung der Proben: Pulvermischungen von Metall (Carbonyl-Eisen bzw. -Nickel und -Kobalt) und Silicium (99,9%, Pechiney, St. Jean de Maurienne) wurden zu Pillen verpreßt (1,5–2 g), in einem Quarztiegel unter gereinigtem Argon im Hochfrequenzofen zur Reaktion gebracht und etwa 2 Min. auf Temperatur belassen. Die kompakten Reguli wurden an der Korundscheibe abgeschliffen, um etwaige, durch Reaktion mit dem Tiegelmateriel entstandene Verunreinigungen zu entfernen. Die Glühbehandlung (Homogenisieren) erfolgte in evakuierten Quarzröhrchen bei 800–1100° C.

⁴ *M. C. Farquhar, H. Lipson und A. R. Weill, J. Iron Steel Inst.* **152**, 457 (1945).

⁵ *L. Pauling und A. M. Soldate, Acta cryst.* **1**, 212 (1948).

⁶ *A. Osawa und T. Murata, Nippon Kink. Gakk.* **4**, 228 (1940).

⁷ *B. Borén, Arkiv kemi, min., geol.* **11 A**, Nr. 10 (1933).

⁸ *K. Toman, Acta cryst.* **4**, 462 (1951).

Das System FeSi—CoSi

Die auf Grund der Isotypie der Randphasen zu erwartende vollständige Mischbarkeit wird bestätigt (Abb. 1). Die Gitterparameter von FeSi und CoSi stimmen befriedigend mit den Literaturwerten überein. An 18 Stdn. bei 1100° C ge-
glühten Proben lassen sich keine Veränderungen feststellen.

Das System FeSi—NiSi

Auf dem Schnitt FeSi—NiSi wird eine Mischungslücke nachgewiesen. FeSi löst zwar bis etwa 50 Mol% NiSi, doch kann wegen der sehr geringen Unterschiede in den Gitterparametern kein systematischer Gang der Zellkonstante festgestellt werden. Die Änderungen der B 20-Phase (Fe,Ni)Si fallen in den Bereich jener des homogenen Gebietes von FeSi selbst: $a_w = 4,479_2 - 4,474_0 \text{ kX} \cdot \text{E.}^6$. Auf der anderen Seite löst NiSi (B 31) nur bis zu 10 Mol% FeSi. Obgleich das Zellvolum praktisch unverändert bleibt, kann man die Mischphasenbildung sehr deutlich an den Parametern verfolgen, weil diese Struktur im Gegensatz zum B 20-Typ verschieden große Achsen besitzt. So vergrößern sich beim Austausch von Ni durch Fe die *a*- und *b*-Achse (5,58 auf 5,68 bzw. 5,17 auf 5,20 kX · E.), während die *c*-Achse von 3,33 auf 3,26 kX · E. abnimmt.

Das System CoSi—NiSi

Dieser Schnitt entspricht weitgehend dem vorhergehenden: CoSi nimmt wieder bis zu 50 Mol% NiSi auf, doch tritt die Gitteraufweitung viel stärker hervor. So ändert sich a_w von 4,43₁ auf 4,45₃ kX · E.

Es fällt auf, daß der von Borén⁷ für NiSi (B 20) angegebene Gitterparameter fast gleich groß (eher kleiner) sein soll wie jener von CoSi. Dagegen spricht obiger Befund, da der Mischkristall (Co,Ni)Si eine gegenüber reinem CoSi eindeutig größere Gitterkonstante besitzt. Übrigens sind die Ni-Phasen meist größer als die entsprechenden Co-Phasen.

Was die Bemerkung von Mayer und Mlavsky³ angeht, ist die Löslichkeitsangabe von 2 Mol% CoSi in NiSi für die hier gewählten Bedin-

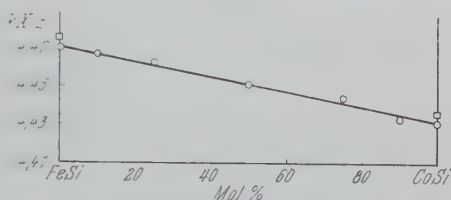


Abb. 1. Gitterkonstante im System FeSi-CoSi.
□ Literaturwert

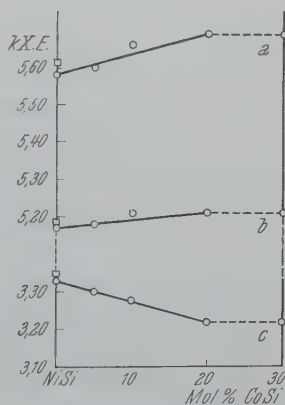


Abb. 2. Gitterkonstanten von (Ni, Co)Si [B 31-Typ].
□ Literaturwert

gungen unzutreffend, weil dieses bis fast 20 Mol% CoSi aufzunehmen vermag (Abb. 2).

Auch hier läßt sich die Mischphasenbildung klar am typischen Gang der verschiedenen Achsen erkennen. Das Achsenverhältnis a/c , welches die pseudohexagonale Symmetrie kennzeichnet, nimmt zu, wobei der Wert $\sqrt{3}$ bei rund 10 Mol% CoSi durchschritten wird.

Die Disilicide von Eisen, Kobalt und Nickel

Die Struktur dieser Disilicide wurde bereits eingehend untersucht und gilt als gesichert. FeSi_2 schmilzt kongruent bei 1220°C und besitzt eine tetragonale Struktur¹⁰ mit den Gitterparametern⁶: $a = 2,68_5$ und $c = 5,12_3 \text{ kX} \cdot \text{E}$. Es sei bemerkt, daß die Ausdehnung des FeSi_2 -Bereiches mit etwa 3 At% angegeben wird, der Bereich selbst aber, abweichend von der stöchiometrischen Zusammensetzung, bei 69—72,5 At% Si liegen soll. Es liegen ferner kalorimetrische¹¹ und dilatometrische¹² Messungen vor, die auf eine Umwandlung bei 650 und 908°C hinweisen.

Die Struktur des FeSi_2 wurde vor kurzem von *B. Aronsson*¹³ erneut bestimmt, wobei die Gitterparameter aus früheren Arbeiten bestätigt werden. Für z_{Si} wird $0,270_0 \text{ kX} \cdot \text{E}$. angegeben. CoSi_2 (C 1-Typ) ist ebenfalls eine kongruent schmelzende Phase mit $a_w = 5,35_6 \text{ kX} \cdot \text{E}$.¹⁴ Dagegen bildet sich NiSi_2 durch peritektische Reaktion zwischen Schmelze und Silicium bei etwa 990°C ; es gehört wie CoSi_2 zum Fluorit-Typ mit $a_w = 5,39_5 \text{ kX} \cdot \text{E}$.¹⁴ Allerdings soll unmittelbar unterhalb der peritektischen Temperatur eine Hochtemperaturform bestehen, die sich bisher einer strukturellen Erfassung entzog.

An Proben gemäß Ansatz CoSi_2 ließ sich der Literaturbefund vollkommen bestätigen ($a_w = 5,34_2 \text{ kX} \cdot \text{E}$.); auch nach Glühbehandlung (1000°C , 24 Stdn.) blieb die Gitterkonstante unverändert. Beim NiSi_2 hingegen war eine Temperung (950°C , 24 Stdn.) erforderlich, da sich die ungetemperten Proben nicht im Gleichgewicht befanden (NiSi_2 , NiSi und Si). Der Gitterparameter $a_w = 5,37_3 \text{ kX} \cdot \text{E}$. stimmt wieder gut mit dem von *K. Schubert* und *H. Pfisterer*¹⁴ ermittelten Wert überein. Die Proben entsprechend Ansatz FeSi_2 mit 66,7 At% Si waren sämtlich zweiphasig, was mit den Angaben nach *M. Hansen*⁹ in Einklang steht. Demnach liegt FeSi_2 bei einem etwas höheren Siliciumgehalt.

⁹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., 715; N. Y.-Toronto-London 1958.

¹⁰ *G. Phragmén*, J. Iron Steel Inst. **114**, 397 (1926).

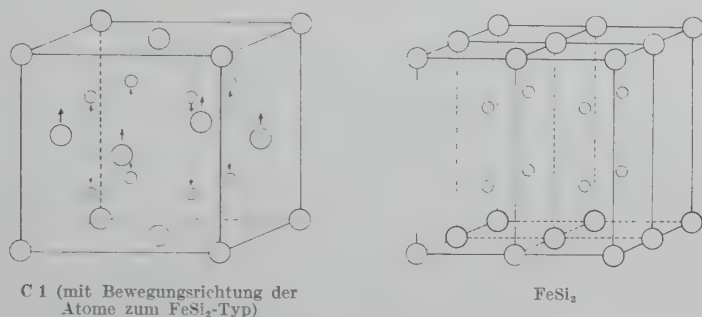
¹¹ *N. N. Serebrennikov* und *P. V. Geld*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **97**, 695 (1954).

¹² *P. V. Geld* und *N. N. Serebrennikov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **97**, 827 (1954).

¹³ *B. Aronsson*, Acta chem. Scand. **14**, 1414 (1960).

¹⁴ *K. Schubert* und *H. Pfisterer*, Z. Metallkde. **41**, 433 (1950).

Der Unterschied zwischen dem FeSi_2 -Typ und der C 1-Struktur liegt in der Tendenz zur Si-Paarbildung bei FeSi_2 , wodurch auch die flächenzentrierenden Metallatome in eine gemeinsame Ebene einwandern (Abb. 3).

Abb. 3. Strukturverwandtschaft von C 1- und FeSi_2 -Typ

Das System CoSi_2 — NiSi_2

Bei diesem Paare sind die Bedingungen vollkommener Mischbarkeit ideal erfüllt (Abb. 4). Mit wachsendem Gehalt an CoSi_2 tritt die peritek-

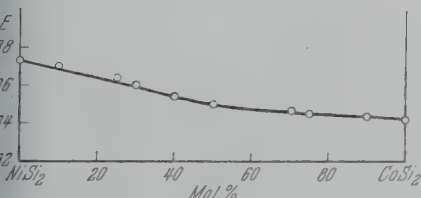


Abb. 4

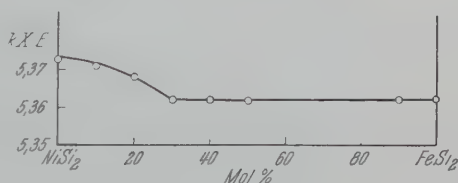


Abb. 5

Abb. 4. Gitterkonstante im System NiSi_2 — CoSi_2 Abb. 5. Gitterkonstante von $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Si}_2$ im System NiSi_2 — FeSi_2

tische Bildung von $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Si}_2$ immer mehr zurück. In nicht getemperten Proben mit weniger als 40 Mol% CoSi_2 ist stets NiSi und Si nachweisbar.

Das System FeSi_2 — NiSi_2

In Übereinstimmung mit der Regel, wonach reguläre Kristallarten mehr aufzunehmen vermögen als zweiparametrische Phasen, löst NiSi_2 (C 1) bis etwa 30 Mol% FeSi_2 , während FeSi_2 nur etwa 5 Mol% NiSi_2 löst. Dabei ändern sich die Gitterparameter des FeSi_2 : $a = 2,685$ auf $2,676$, während $c = 5,119$ kX · E. praktisch gleichbleibt (Abb. 5). Bei Ansätzen mit 66,7 At% Si macht sich nach der FeSi_2 -Seite zu wieder die verschobene Lage des FeSi_2 -Bereiches bemerkbar, so daß auch $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Si}$ nachweisbar wird.

Das System $FeSi_2$ — $CoSi_2$

Bemerkenswerterweise findet in diesem System eine ungleich geringere Mischbarkeit statt als bei den oben besprochenen Disilicidpaaren. Bereits die Proben mit 10 bzw. 90 Mol% $FeSi_2$ enthalten die beiden Disilicidphasen nebeneinander. Die Gitterparameter betragen für $(Fe_{0,9}Co_{0,1})Si_2$: $a = 2,647$ und $c = 5,160$, für $(Fe_{0,1}Co_{0,9})Si_2$: $a = 5,349$ kX · E.

Diese Arbeit kam mit Unterstützung der CBS-Laboratories, Stamford (Conn.) zustande, wofür wir herzlich danken.

Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: V—Al—Si, Nb—Al—Si, Cr—Al—Si, Mo—Al—Si bzw. Cr(Mo)—Al—Si

Von

C. Brukl, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der
Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1961)

Legierungen vom Typ: Me—Al—Si (Me = V, Nb, Cr, Mo) werden zum Teil durch Kaltpressen und Reaktion bei 1200°C bzw. durch Heißpressen und Nachverdichten hergestellt. Eine röntgenographische Untersuchung an den homogenisierten Proben zeigt im Schnitt: VS₂—VAl₂ einen Austausch von Si durch Al im Disilicid bis etwa 1/3. In der T 1-Phase erfolgt fast kein Ersatz. Es wird mindestens eine ternäre Kristallart beobachtet. Die Aufteilung der Phasenfelder im System: Nb—Al—Si wird vollständig ermittelt. Die Bereiche der σ -Phase, von T 1 und T 2 sowie der Phase Nb(Al, Si)₂ mit C 54-Typ werden einschließlich der Gitterparameter bestimmt. Der Dreistoff: Cr—Al—Si ist im hochschmelzenden Teil durch ausgedehnte Gebiete der Mischphasen vom A 15-, T 1- und C 40-Typ gekennzeichnet. Die Ersetzbarkeit von Si durch Al in CrSi₂ geht über die von K. Robinson¹ angegebene Zusammensetzung noch hinaus. Im System: Mo—Al—Si wird der Bereich der neu aufgefundenen Kristallart mit C 54-Typ festgelegt, womit sich eine Aufteilung der Phasenfelder im gesamten hochschmelzenden Gebiet angeben läßt.

An Schnitten im Vierstoff: Cr—Mo—Al—Si wird der lückenlose Übergang Cr₅Si₃—Mo₅Si₃ (T 1) zunächst nachgewiesen. Bei einem Verhältnis Al/Si = 1 gehen Cr₃ (Al, Si) und Mo₃ (Al, Si) vollständig ineinander über. In der Mischreihe Cr₅Si₃—Mo₅Si₃ läßt sich ebenfalls Si durch Al in merklichem Maß ersetzen. Die Mischbarkeit im C 40-Typ wird ausführlich studiert; es bildet sich ein weiter Bereich (Cr, Mo) (Al, Si)₂. Legierungen aus den untersuchten Systemen stellen potentielle Träger von zunderfesten Materialien dar.

¹ K. Robinson, Acta Cryst. **6**, 667 (1953).

Der Dreistoff: Vanadin—Aluminium—Silicium

Die Randsysteme Vanadin—Aluminium und Vanadin—Silicium sind weitgehend erforscht²⁻⁴, insbesondere bestehen hinsichtlich der Vanadin-Aluminide VAl_3 und V_5Al_8 , deren Verhalten gegenüber hochschmelzenden Siliciden in erster Linie interessieren, auch bezüglich der Kristallstruktur genügend detaillierte Angaben. Wegen der bei Disilicidstrukturen beobachteten Regelmäßigkeit haben wir vor allem den Schnitt: $\text{VSi}_2\text{—VAl}(2)$ untersucht.

Die entsprechenden Proben wurden von 5 zu 5 At% Al aus Vanadinhydrid (Metal Hydrides Co.), Reinstaluminium (Marx & Co., Hallein) und Reinstsilicium (Péchiney) angesetzt, in Graphitmatrizen erhitzt und nachverdichtet. Die Homogenisierungsglühung geschah bei 1200°C (30 bis 150 Min.) unter Argon.

Eine röntgenographische Prüfung ergibt, daß Silicium in VSi_2 durch Aluminium bis zu einem Verhältnis von etwa einem Drittel ersetzt wird, gemäß $\text{V}(\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3})_2$. Die Gitterparameter ändern sich dabei von: $a = 4,557$ bzw. $c = 6,360$ auf $4,599$ und $6,426$ kX · E. Bei der Herstellung der Al-reichen Proben traten durchwegs merkliche Al-Verluste auf, so daß sich neben der C 40-Phase noch V_5Si_3 (T 1) beobachten ließ. In der T 1-Phase konnte jedoch keine merkliche Substitution Si/Al festgestellt werden. Im Gebiet der V-Aluminide besteht mindestens eine ternäre Kristallart, doch muß die Ermittlung von Zusammensetzung bzw. Struktur dieser Phase (bzw. Phasen) wegen des Al-Verlustes weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der Dreistoff: Niob—Aluminium—Silicium

In den heißgepreßten Proben mit hohem Niob-Gehalt (insbesondere bei Anwesenheit der freien Niob-Phase) fanden sich geringe Mengen an Nb_2C^* infolge Kohlenstoffaufnahme aus der Matrice vor. Die Gleichgewichtsverhältnisse waren aber dadurch nicht merklich beeinflußt. Wie bereits früher mitgeteilt⁵, bestehen hier neben Nb_3Al , eine σ -Phase mit

² O. N. Carlson, D. J. Kenney und H. A. Wilhelm: Trans. Amer. Met. Soc. **47**, 520 (1955).

³ A. Roth: Z. Metallkde. **32**, 356 (1940). G. Falkenhagen und W. Hofmann: Z. Metallkde. **43**, 69 (1952); W. Rostoker und A. Yamamoto: Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 1136 (1954); G. Brauer, Z. Elektrochem. **49**, 208 (1943); E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny: Mh. Chem. **86**, 859 (1955); R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schmid: Z. Metallkde. **47**, 247 (1956).

⁴ E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid: Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

⁵ H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl: Mh. Chem. **92**, 193 (1961).

* Die Gitterparameter von Nb_2C schwanken bei verschiedenen Proben, liegen aber eindeutig unterhalb der Literaturwerte. Insbesondere kann die a -Achse erheblich kleiner sein (3,06 kX · E.).

einem weiten Homogenitätsgebiet, die Phasen T 1 und T 2 sowie neben dem Disilicid mit C 40-Typ noch ein Nb(Al.Si)₂ mit C 54-Typ, Abb. 1.

Der homogene Bereich der σ -Phase umfaßt etwa 10 At₀ (ca. 65 bis 75 At₀ Nb) mit den Gitterparametern: $a = 9.88_2$, $c = 5.17_6$ bzw. $a = 9.94_2$, $c = 5.15_3$ kX · E. Das Verhältnis c/a ändert sich von 0,524 auf 0,519, also viel weniger als bei der σ -Ta—Al-Phase. Die Werte von

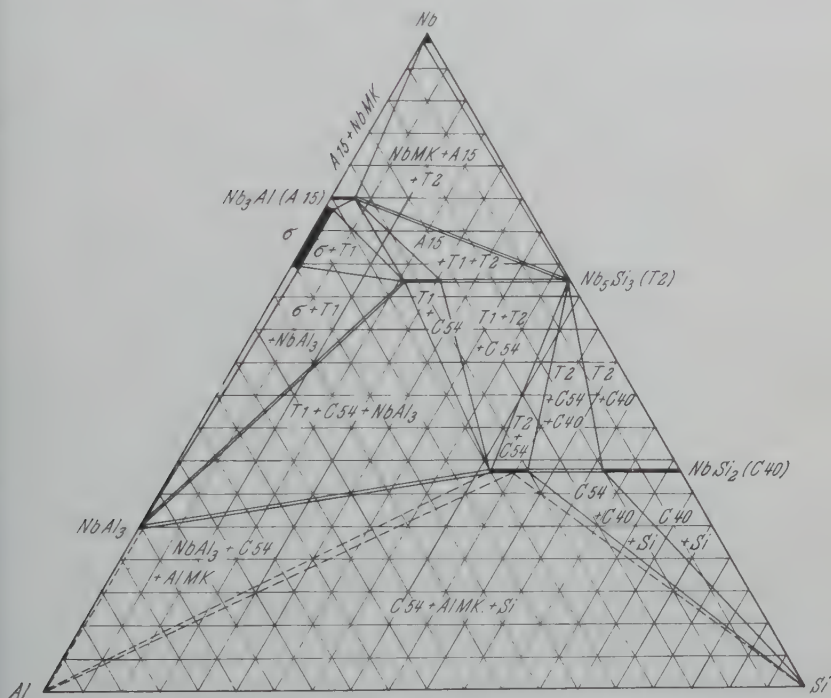


Abb. 1. Phasenfelder-Aufteilung im System: Nb—Al—Si bei 1400° C

Wood, Compton, Matthias und Corenzwit⁶ liegen ziemlich genau dazwischen. Die Phase Nb₃Al⁵ (A 15-Typ) konnte nicht in völlig reiner Form erhalten werden, sie ist jedoch — wie schon bemerkt — im Dreistoff, insbesondere bei einer Legierung 75/5/20 eindeutig nachweisbar. Der Gitterparameter stimmt mit: $a = 5,18_0$ kX · E gut mit dem Literaturwert⁶ überein. Durch Si/Al-Austausch wird die Zelle etwas kleiner ($a = 5,17_1$ kX · E).

Von erheblichem Interesse ist die Feststellung, wonach T 2 praktisch kein Aluminium löst (d. h. daß kein Si/Al-Austausch eintritt). Bereits

⁶ E. A. Wood, V. B. Compton, B. T. Matthias und E. Corenzwit: Acta Cryst. **11**, 604 (1958).

bei einer Legierung mit 36 At% Si und 2 At% Al liegt Heterogenität vor: T 2 + T 1. Die Auswertung der T 1-Phase mit der Zusammensetzung $\text{Nb}_5(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5})_3$ geht aus nachstehender Tab. 1 hervor. T 1 besitzt im Gegensatz zu T 2 einen homogenen Bereich von etwa 5 At%. Die *a*-Achse ändert sich durch weitere Si/Al-Substitution von 10,14₀ auf 10,19, während die *c*-Achse mit 5,07₁ kX · E konstant bleibt.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Nb—Si—Al-Legierung mit T 1-Struktur. CrK α -Strahlung

(<i>hkl</i>)	Intensität geschätzt	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
(211)	ms	0,1144	0,1141
(310)	m	1273	1266
(002)	ms	2053	2033
(400)			2026
(321)	mst	2175	2154
(112)	s	2294	2286
(330)			2279
(202)	sst	2556	2539
(420)			2532
(411)	st	2680	2661
(222)	mst	3067	3046
(620)	ms +	5059	5065
(512)	ms +	5335	5325
(541)	ms —	5695	5700
(323)	mst	6220	6220
(631)			6206
(550)	mst +	6331	6331
(602)	ms —	6585	6591
(413)	m	6727	6727
(004)	ms	8141	8132
(642)	mst	8602	8617
(820)			8610
(660)	s +	9115	9117
(314)	m	9371	9398
(732)			9377
(750)			9370

Der Dreistoff: Chrom—Aluminium—Silicium

Das Randsystem: Chrom—Aluminium ist durch zahlreiche Kristallarten ausgezeichnet. Eine eingehende Untersuchung stammt von A. J. Bradley und S. S. Lu⁷, die in dem uns interessierenden Bereich (33,3 bis 100 At% Cr) drei intermediäre Phasen angeben: γ_1 und γ_2 als Hoch- bzw. Tieftemperaturverbindung, etwa der Zusammensetzung Cr_5Al_8 und die β -Phase (Cr_2Al). Die genannten Kristallarten bilden sich

⁷ A. J. Bradley und S. S. Lu: J. Inst. Met. **60**, 319 (1937).

peritektisch bzw. peritektoid. γ_1 und γ_2 gehören nach einer eingehenden Strukturanalyse⁸ zu den *Hume-Rothery*- γ -Phasen bzw. stellen sie eine komplizierter gebaute Abart jenes Typs dar. Bemerkenswert ist ferner die hohe Löslichkeit von Al in Chrom. Ebenso gut bekannt ist der Zweistoff: Cr—Si⁹, in dem sämtliche auftretende Kristallarten hinsichtlich Struktur und vieler Eigenschaften eingehend untersucht worden sind.

Im Dreistoff: Cr—Al—Si wurden bereits früher ternäre Phasen beobachtet¹⁰ und mit α -(AlCrSi) bzw. β -(AlCrSi) bezeichnet. In der Folge fand *K. Robinson*¹, daß die β -(AlCrSi)-Phase keine ternäre Kristallart sein soll, sondern vielmehr aus dem Disilicid durch Si/Al-Substitution entsteht. Dieser Autor ermittelt für ein $\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})_2$ gemäß der Zusammensetzung 32,2 At% Cr, 53,5 At% Si und 14,3 At% Al die Gitterkonstanten: $a = 4,496$, $c = 6,377 \text{ \AA}$ (C 40-Typ).

Es wird im Zusammenhang mit den Arbeiten von *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*¹¹ der Meinung Ausdruck verliehen, daß im C 40-Typ Aluminium zusätzlich auch noch Chrom ersetzen kann. Außerdem weisen sie auf die bedeutende Stabilität von $\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})_2$ hin.

Bei der α -(AlCrSi)-Phase liegt dagegen, wie ebenfalls *K. Robinson*¹² zeigen konnte, eindeutig eine ternäre Kristallart vor. Diese an Aluminium relativ reiche Phase ($\text{Cr}_4\text{Al}_{13}\text{Si}_4$) interessiert jedoch nicht im Rahmen unseres Programms, da diese Kristallart schon bei einer Temperatur von rd. 600° C schmilzt (wahrscheinlich inkongruent).

Bei der Probenherstellung durch Heißpressen (aus den Komponenten bzw. Vorlegierungen) mußte ein teilweiser Al-Verlust in Kauf genommen werden. Der Al-Verlust trat insbesondere beim Glühen im Wolfram-Schiffchen (1300° C) auf, während das Ausquetschen von Aluminium beim Heißpressen durch die oben beschriebene Arbeitsweise weitgehend hintangehalten werden konnte. Einige Ansätze in der Nähe der α -(AlCrSi)-Phase (10 Proben) waren bereits bei etwa 800° C völlig niedergeschmolzen.

Das stabile Gebiet wird etwa durch eine Linie: Cr_5Al_8 —Si abgegrenzt.

Der Schnitt: CrSi_2 — $\text{CrAl}(2)$

Auf Grund einer großen Zahl homogener und heterogener Proben, bestehend einerseits aus C 40 + Al-Mk + Si, andererseits aus C 40 + T 1, findet man die Mischphasenbildung gemäß $\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})_2$ voll bestätigt.

⁸ *A. J. Bradley* und *S. S. Lu*: Z. Krist. **A 96**, 20 (1937).

⁹ *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Schroth*: Z. Metallkde. **44**, 437 (1953); *C. H. Dauben*, *C. E. Myers*, *D. H. Templeton* und *A. W. Searcy*: Abstr. Amer. Cryst. Assn. (Summer Meeting 10); *H. Nowotny*, *B. Lux* und *H. Kudielka*: Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

¹⁰ *L. F. Mondolfo*: Metallogr. of Aluminum Alloys, New York 1943.

¹¹ *J. N. Pratt* und *G. V. Raynor*: J. Inst. Met. **79**, 211 (1951).

¹² *K. Robinson*, Acta Cryst. **6** 854 (1953).

Eine zweiphasige Legierung mit der Zusammensetzung gemäß: 42 At% Cr, 10 At% Al und 48 At% Si enthält neben T 1 noch die Mischphase C 40 mit Gitterparametern: $a = 4,48_8$, $c = 6,35_1$ kX · E, welche ziemlich gut jenen von *Robinson*¹ entsprechen. Es zeigt sich aber, daß die Mischphasenbildung in Richtung auf weiteren Si/Al-Austausch vor sich geht. Die größten Parameter liegen bei: $a = 4,53_4$ und $c = 6,39_3$ kX · E ($c/a = 1,41_0$). Die maximale Ersetzbarkeit reicht auf Grund der Tab. 2 bis etwa 25 At% Al, entsprechend einer Formel von $\text{Cr}(\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,7})_2$. Für einen zusätzlichen Austausch Cr/Al findet man dagegen keine typischen Hinweise.

Tabelle 2. Gitterkonstanten der Cr—Si—Al-C 40-Phase

Austausch% (nach Ansatz)	a in kX · E.	c	c/a
0	4,42 ₀	6,35 ₄	1,43 ₈
14,9	4,44 ₀	6,35 ₀	1,43 ₀
17,2	4,48 ₈	6,37 ₇	1,42 ₁
22,4 I	4,45 ₉	6,35 ₆	1,42 ₆
22,4 II	4,51 ₀	6,36 ₆	1,41 ₂
29,9 I	4,46 ₄	6,36 ₃	1,42 ₆
29,9 II	4,51 ₆	6,38 ₀	1,41 ₃
39,0	4,53 ₃	6,37 ₀	1,40 ₅
53,3 het.	4,53 ₂	6,38 ₁	1,40 ₉
71,5 het.	4,52 ₂	6,37 ₇	1,41 ₀
74,2 het.	4,52 ₅	6,38 ₀	1,41 ₀
76,5 het.	4,53 ₄	6,39 ₃	1,41 ₀

Nach höheren Cr-Konzentrationen zu existiert ein Zweiphasenfeld: C 40 + T 1 sowie ein Dreiphasenfeld: C 40 + T 1 + Cr_5Al_8 ; dies geht aus dem Befund an Legierungen gemäß Ansatz in diesem Gebiet hervor sowie teilweise auch auf Grund einer Reihe von Legierungen mit 15, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 28 und 33 At% Cr, bei denen beim Heißpressen und Tempern Al-Verluste aufgetreten sind.

Der Schnitt: CrSi—Cr(Al)

Das Monosilicid wird im Dreistoff bei der vorliegenden Glühung bei 1300° C vollständig unterdrückt. Es läßt sich, wie bereits erwähnt, nur: C 40 + T 1 bzw. C 40 + T 1 + Cr_5Al_8 beobachten.

Die T 1-Phase

Auf dem Schnitt Cr_5Si_3 —Cr(5)Al(3) konnte ein Austausch Si/Al festgestellt werden; er ist jedoch mit etwa 7—8 At% Al wenig ausgeprägt. Die maximale Aufweitung der Zelle von rd. 0,72% ist durch die Parameter:

$a = 9,15_9$, $c = 4,64_4$ kX · E gegeben, wobei sich das Achsenverhältnis c/a praktisch nicht ändert (Abb. 2).

Nach der Al-reichen Seite besteht hier bereits Gleichgewicht mit der sehr stabilen A 15-Phase sowie mit Cr_5Al_8 ; darauf folgt ein schmales Zweiphasenfeld: $\text{A 15} + \text{Cr}_5\text{Al}_8$. In den von uns hergestellten Legierun-

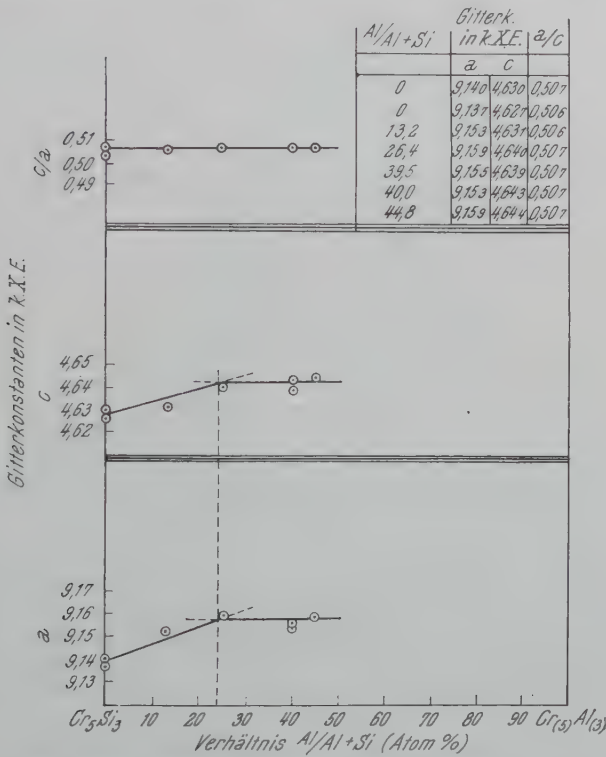


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten in der T 1-Phase $\text{Cr}_3(\text{Si}, \text{Al})_3$

gen ist häufig, obwohl eine Glühtemperatur von 1300° C eingehalten und praktisch abgeschreckt wurde, noch die β -Phase zu sehen, also ein Dreiphasenfeld: $\text{A 15} + \text{Cr}_5\text{Al}_8 + \alpha$ - bzw. β -(Cr_2Al) nachweisbar. Ähnliches wurde übrigens auch von Bradley und Lu⁷ beobachtet.

Der Schnitt: $\text{Cr}_3\text{Si}—\text{Cr}(3)\text{Al}$

Es zeigt sich hier ein sehr weitgehender Austausch Si/Al, der bis rd. 1:1 reicht, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Gegen das Randsystem Cr—Al zu ist dann die A 15-Phase bereits mit Cr-Mk im Gleichgewicht.

In Übereinstimmung mit dem Befund, wonach Chrom eine erhebliche Menge an Aluminium löst, konnte in Proben mit 5 At% Si, 20 At% Al,

neben der A 15-Phase praktisch nur noch der Cr-Mischkristall nachgewiesen werden. Die sehr geringen Anteile an β -Cr—Al lassen sich offensichtlich durch das nicht genügend rasche Abschrecken erklären. Demnach dürfte sich der Bereich des α -Mischkristalls nach tiefen Temperaturen zu merklich verkleinern. Tatsächlich ist β bei Legierungen, die von 1300° C abgekühlt wurden, weniger gut beobachtbar als bei 1000°-Proben.

Tabelle 3. Verlauf der Gitterkonstanten der ternären Phase $\text{Cr}_3(\text{Si}, \text{Al})$ mit A 15-Typ

Austausch % (nach Ansatz)	Gitterkonstanten in kX · E.
0	4,54 ₇
20	4,54 ₉
40	4,55 ₆
60	4,56 ₃
69,8	4,56 ₃
79	4,56 ₄
84,8	4,56 ₃
90	4,56 ₃

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 in einem Schnitt zusammengefaßt. In der Hauptsache bezieht sich dieser auf die Verhältnisse bei etwa 1300° C.

Die Löslichkeit von Si in Chrom sowie das Randsystem Cr—Al wurden aus der Literatur übernommen^{3, 7}.

Von Interesse ist die Feststellung, wonach der C 40-Typ gelegentlich mit zwei verschiedenen Al-Gehalten bzw. entsprechend verschiedenen Gitterparametern in Erscheinung tritt (Tab. 2). Dies kann am einfachsten dahingehend interpretiert werden, daß Aluminium in den Außenzonen stärker verdampft, wodurch ein Al-ärmer und ein Al-reicher C 40-Typ beobachtet werden kann. Es ist aber auch möglich, daß bei tiefen Temperaturen eine Entmischung stattfindet. Diese Möglichkeit ist deshalb nicht ganz von der Hand zu weisen, weil sich die Parameter vorzugsweise in jeweils zwei Schwerpunkte konzentrieren. Dies mag auch der Grund sein dafür, daß früher¹⁰ die $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Si})_2$ -C 40-Phase als ternäre Kristallart aufgefaßt wurde.

Der Dreistoff: Molybdän—Aluminium—Silicium

Über einen Teil der Untersuchungen in diesem System ist schon früher berichtet worden¹³. Insbesondere konnte der lückenlose Übergang zwischen Mo_3Si und Mo_3Al , der beachtliche Austausch von Silicium durch Aluminium in der T 1-Phase sowie der Bereich der ternären Kristallart

¹³ H. Nowotny und C. Brukl: Mh. Chem. **91**, 313 (1960).

mit C 40-Struktur klargestellt werden. In dem noch offenen Teil gegen das Randsystem Mo—Al wurde später noch eine ternäre Mo(Al,Si)₂-Kristallart aufgefunden, welche C 54-Struktur besitzt¹⁴. Beim Glühen von Legierungen auf dem Schnitt MoSi₂—...MoAl₂ (im Wolfram-Schiffchen) wurde bei Gehalten von mehr als 33 At^o Al bereits bei 1600° C

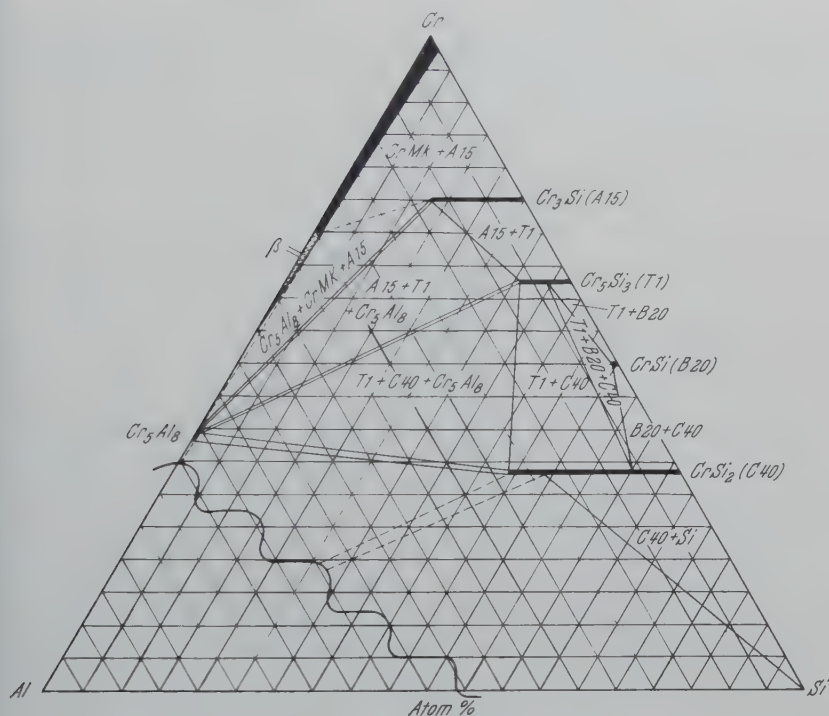


Abb. 3. Phasenfelder-Aufteilung im System: Cr—Al—Si bei 1300° C

ein Schmelzkuchen festgestellt, und zwar war diese Erscheinung um so ausgeprägter, je höher der Al-Gehalt war. Demnach ist der von F. Sperner¹⁵ angegebene relativ hohe Schmelzpunkt von „MoAl₂“ wenig wahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß bei diesem Autor die Al-Verluste merklich höher lagen als dort angegeben. Im übrigen konnten R. Paine und Mitarbeiter¹⁶ die Existenz einer „MoAl₂“-Phase nicht bestätigen, sondern geben MoAl₃ als nächstfolgende Kristallart nach Mo₃Al an. Tempert

¹⁴ H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl und O. Schob: Mh. Chem. **92**, 403 (1961).

¹⁵ F. Sperner: Z. Metallkde. **50**, 588 (1959).

¹⁶ R. Paine, A. J. Stonehouse und W. W. Beaver: Tech. Report 59—29 Part 1 (1960).

man dagegen diese Al-reichen Legierungen (Schnitt: MoSi_2 —„ MoAl_2 “) bei 1300°C , so bleiben die Proben intakt und der Al-Verlust ist in diesem Falle sehr klein. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, daß eine Phase nahe der Zusammensetzung „ MoAl_2 “ doch besteht, zumal bei dieser ein charakteristisches Röntgenogramm beobachtet wird. Unter anderen

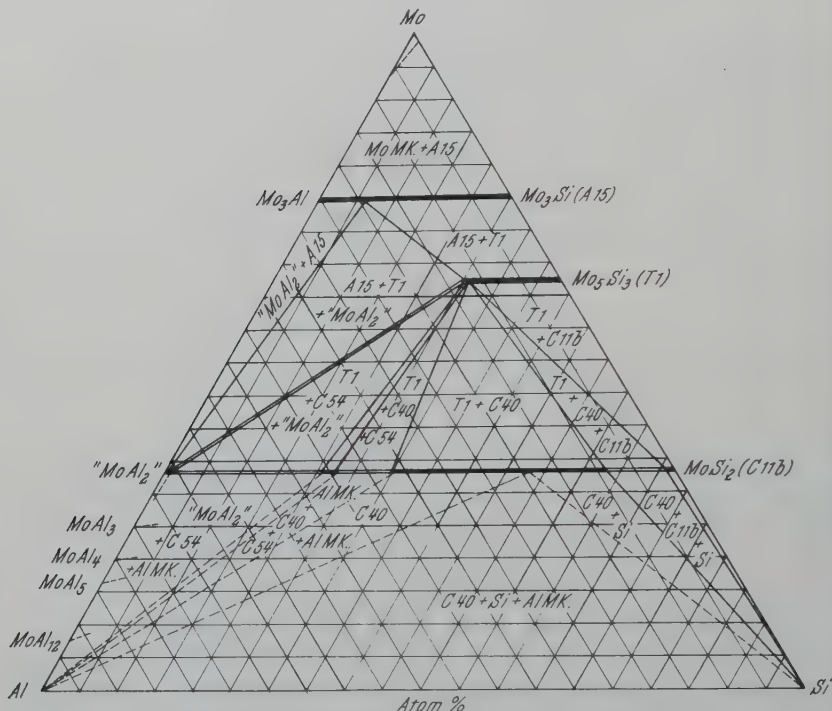


Abb. 4. Phasenfelder-Aufteilung im System: Mo—Al—Si bei 1600°C

ließen wir auch kaltgepreßte Ansätze, entsprechend „ MoAl_2 “, abreagieren. Die dabei erhaltenen Produkte waren weitgehend homogen und zeigten nach Tempern keinerlei Änderung. In der Zwischenzeit wurde noch ein weiteres Mo-Aluminid beschrieben, und zwar als MoAl_4 (Hochtemperaturform). Die monokline Zelle soll nach K. Schubert¹⁷ und Mitarbeitern ähnlich jener von WAl_4 sein.

Es lag nicht in unserer Absicht, die Al-reichen Aluminide näher zu untersuchen, weil deren Schmelzpunkte vergleichsweise zu den Siliciden relativ niedrig liegen. Im Schnitt (Abb. 4) ist nunmehr die Aufteilung der Phasenfelder durch die neuen Befunde ergänzt. Dieser bezieht sich auf

¹⁷ K. Schubert, S. Bahn, W. Burkhardt, R. Gohle, H. G. Meissner, M. Pötzsche und E. Stolz: Naturwissensch. **47**, 303 (1960).

der Si-reichen Seite von MoSi_2 bis Mo auf die Verhältnisse bei 1600°C , bis „ MoAl_2 “ dagegen auf 1300°C . Bei diesen Temperaturen besteht naturgemäß dann Gleichgewicht mit Al(Liquidus) bzw. Si(Liquidus), wobei die Mo-Aluminide bereits inkongruent geschmolzen sind.

Der Vierstoff: Cr—Mo—Al—Si

Der Vierstoff spielt eine erhebliche Rolle im Problem des Zunderschutzes für Molybdän und Niob. Wie in der letzten Zeit von *S. T. Wlodek*¹⁸ berichtet wurde, besteht eine Schutzschicht-bildende Legierung für Niob aus 8% Cr, 40% Mo, 10% Al, 40% Si sowie 2% B, welche Komposition den Markennamen LM-5 trägt.

Die hochschmelzenden Gebiete der Dreistoffe von Cr—Al—Si (s. oben), Mo—Al—Si und Cr—Mo—Si können nunmehr als weitgehend bekannt vorausgesetzt werden. Dagegen liegen über das System: Cr—Mo—Al wenig Angaben vor. Was den Dreistoff: Cr—Mo—Si angeht, so ist hier bereits vor längerer Zeit über Schnitte bei: Cr_3Si — Mo_3Si und CrSi_2 — MoSi_2 berichtet worden^{19, 20}.

Der noch ausstehende Schnitt bei Cr_5Si_3 — Mo_5Si_3 , beide mit T 1-Struktur, wurde zunächst ermittelt. Von einer erheblichen Anzahl an heißgepreßten bzw. kaltgepreßt und abreagierten Proben waren nur wenige Legierungen im Gleichgewicht. Indessen läßt sich, wie Abb. 5 zeigt, ein homogener Übergang zwischen diesen isotypen Phasen nachweisen. Die merkliche Streuung hängt zweifellos mit der schwierigen Gleichgewichtseinstellung zusammen, was den Schluß erlaubt, daß bei tiefen Temperaturen eine Entmischung wahrscheinlich ist. Während aber der Übergang beim A 15- und T 1-Typ lückenlos ist, besteht bei nicht isotypen Disiliciden naturgemäß eine Mischungslücke. Das Verhalten von Chrommonosilicid ist nicht näher untersucht worden, doch wird man dieser Phase im Dreistoff eine geringe Ausdehnung zugrundelegen dürfen.

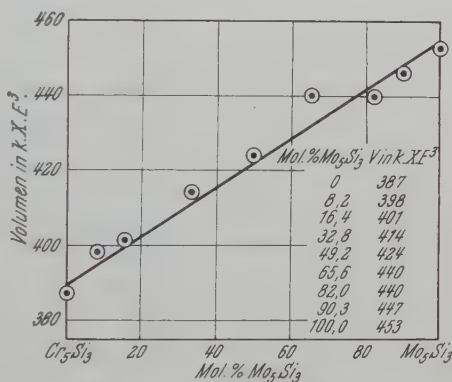


Abb. 5. Verlauf des Zellvolumens von $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{Si}_3$ (T 1)

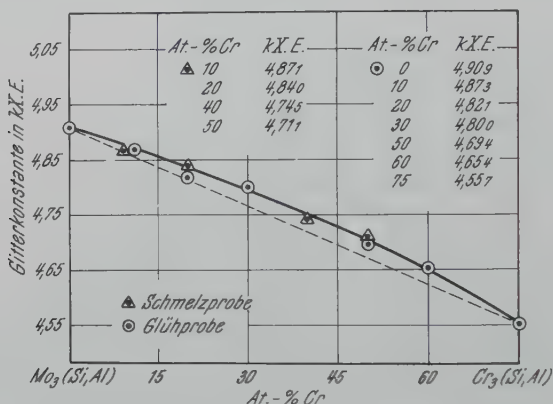
¹⁸ *S. T. Wlodek*: J. Electrochem. Soc. **108**, 177 (1961).

¹⁹ *H. Nowotny, H. Schroth, R. Kieffer und F. Benesovsky*: Mh. Chem. **84**, 579 (1953).

²⁰ *H. Nowotny, R. Kieffer und H. Schachner*: Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

Der Schnitt: $\text{Mo}_3(\text{Al},\text{Si})-\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})$

Das Zustandsfeld der Kristallart mit A 15-Typ muß wegen der lückenlosen Mischbarkeit von $\text{Cr}_3\text{Si}-\text{Mo}_3\text{Si}$ ¹⁹, $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Si}$ ¹³ bzw. des weitgehenden Austausches Si/Al in $\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})$ (s. oben) ziemlich ausgedehnt sein. Es wurden deshalb lediglich die Gitterparameter in der Reihe $\text{Cr}_3(\text{Al},\text{Si})-\text{Mo}_3(\text{Al},\text{Si})$ bei einem Verhältnis $\text{Al}:\text{Si} = 1$ ermittelt. Man erkennt aus Abb. 6 den vollkommenen Übergang der beiden Mischphasen. Die Abweichung der Gitterkonstante in Richtung auf eine Dilatation

Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante von $(\text{Cr}, \text{Mo})_3(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})$

scheint reell zu sein, da ein eventueller Al-Verlust gegenüber den Werten, welche der Additivität entsprechen, zu kleineren Parametern führen müßte.

Der Schnitt: $\text{Cr}_5(\text{Al},\text{Si})_3-\text{Mo}_5(\text{Al},\text{Si})_3$

Obwohl Silicium in den T 1-Phasen von Chrom und Molybdän nur bis etwa 20 bzw. 35% durch Aluminium ausgetauscht wird, wurde nur der Schnitt in der heterogenen Legierung bei $\text{Al}:\text{Si} = 1$ untersucht. Man erhält dementsprechend stets $(\text{Cr}, \text{Mo})_5(\text{Al}, \text{Si})_3$ T 1 + $(\text{Cr}, \text{Mo})_3(\text{Al}, \text{Si})$ A 15.

Eine Legierung der Zusammensetzung je 30 At% Cr und Mo, je 20 At% Al und Si zeigt neben A 15-Typ mit: $a_w = 4,741$, die T 1-Phase mit den Gitterkonstanten: $a = 9,523$, $c = 4,792$ kX · E und $c/a = 0,503$. Das Achsenverhältnis liegt demnach außerhalb der Werte für die reinen Silicide Cr_5Si_3 und Mo_5Si_3 .

Der Disilicid-Schnitt: Dieser wurde für ein Verhältnis $\text{Al}:\text{Si} = 1/3$ und $\text{Al}:\text{Si} = 1$ untersucht. Bei einem Teil der Proben beobachtet man Homogenität, wobei sich eine Mischphase $(\text{Cr}, \text{Mo})(\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75})_2$ (C 40-Phase) bildet. Allerdings treten wieder infolge gelegentlicher Al-Verluste

auch heterogene Proben auf, in denen noch der C 11-Typ festgestellt wird. Die Gitterparameter einer weitgehend homogenen Legierung der Zusammensetzung: Cr (18 At^o_o), Mo (15), Al (17), und Si (50) liegen mit: $a = 4,60_5$, $c = 6,48_0$, $c/a = 1,40_7$ zwischen jenen von Cr(Al,Si)₂ mit

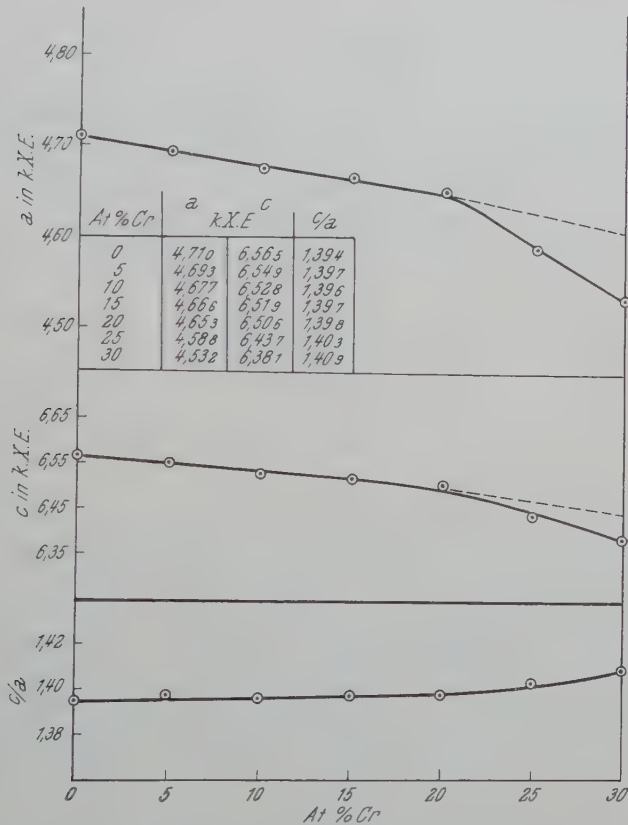


Abb. 7. Verlauf der Gitterparameter von (Cr, Mo) (Al_{0,5} Si_{0,5})₂

Al/Si = 0,29 ($a = 4,48_7$, $c = 6,36_5$, $c/a = 1,42_0$) und den für Mo(Al,Si)₂ gefundenen mit Al/Si = 0,32 ($a = 4,64_2$, $c = 6,50_9$ kX · E, $c/a = 1,40_4$). Bei neu angesetzten Proben im C 40-Gebiet von Mo—Al—Si zeigte sich wieder eine merkliche Schwankung in den a - bzw. c -Werten. Ob dies auf einen eventuellen Austausch Mo/Al zurückgeht, ist noch nicht geprüft worden.

Der Schnitt: Cr(Al,Si)₂—Mo(Al,Si)₂ bei Al/Si = 1 läßt den gegenüber Al/Si = 1/3 geringeren Austausch auf der Chromseite eindeutig aus dem Verlauf der Parameter erkennen, Abb. 7. Dies äußert sich in dem

merklichen Abfall der beiden Achsen oberhalb 20 At% Cr. Eine Extrapolation der Parameter auf eine fiktive C 40-Mischphase der Zusammensetzung „ $\text{Cr}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})_2$ “ stimmt mit jenen Parametern befriedigend überein, die man aus einer Extrapolation der Werte CrSi_2 und $\text{Cr}(\text{Al}_{0,37}\text{Si}_{0,63})_2$ erhält.

Das homogene Feld $(\text{Cr}, \text{Mo})(\text{Al}, \text{Si})_2$ mit C 40-Typ beherrscht demnach neben der A 15-Phase den Vierstoff.

Über das Zunderverhalten dieser quaternären Mischphase wird an anderer Stelle berichtet.

Diese Arbeit wurde teilweise von dem US-Government, Contract No. 91-591 EUC - 1487, unterstützt, wofür wir herzlich danken.

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 1. Mitt.:

Numerische und angenäherte Integration von Dampfdruck-
kurven des Systems Methanol—Wasser

Von

F. Göllés

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. August 1961)

Für die quantitative Beschreibung der bei der Mikroanalyse nach *R. Fischer* auftretenden Mischungs- und Löslichkeitsverhältnisse ist die Untersuchung ternärer Flüssigkeitsgemische von Wichtigkeit. Jedes ternäre System baut sich aus drei binären Systemen auf. Daher muß zur quantitativen Interpretation das Verhalten der drei binären Systeme genau bekannt sein. Es werden im System Methanol—Wasser aus vorhandenen experimentellen Daten¹ die Richtigkeit und Genauigkeit der vorgenommenen Dampfdruckbestimmungen nach zwei voneinander unabhängigen rechnerischen Methoden überprüft und die Aktivitätskoeffizienten des Systems neu errechnet.

Methanol und Äthanol in wässrigen Lösungen lassen sich in einfachster Weise nach der Mikroschnellmethode von *R. Fischer*¹ in mg-Mengen ohne jede Wägung oder Dichtebestimmung quantitativ analysieren. Die Methodik dieser Bestimmung ist an anderer Stelle genau beschrieben worden.

Fischer, Pinter und *Auer*² konnten zeigen, daß bei wässrigen Lösungen von Methanol und Äthanol im allgemeinen mit neun Testflüssigkeiten zur quantitativen Bestimmung das Auslangen gefunden werden kann. Mit

¹ *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochemie, ver. Mikrochim. Acta [Wien] **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, ebda. **34**, 319 (1949).

² *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharm. Zhalle **99**, 299 (1960).

diesen neun Testflüssigkeiten (*Tfl*) gelingt es, den gesamten Bereich von 0—100% Alkohol zu umspannen.

Die Autoren stellten auch fest, daß bestimmte *Tfl* nur in ganz bestimmten Konzentrationsbereichen verwendbar waren, das heißt, daß einerseits die Empfindlichkeit in diesen Bereichen genügend groß war, oder daß andererseits das Kommen und Verschwinden des Meniskus überhaupt reproduzierbar war.

Zur Bestimmung der Systeme Methanol—Wasser und Äthanol—Wasser fanden hauptsächlich die *Tfl* prim. n-Butanol und Nitromethan Anwendung.

Die Methode *Fischers* beruht auf der Änderung der kritischen Mischungstemperatur (*MTk*) eines binären Gemisches, das bei Zimmertemperatur in zwei Phasen zerfallen ist, bei Zusatz mehr oder weniger großer Mengen eines dritten Stoffes. Dieser dritte Stoff ist dann im betreffenden System unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ bestimmbar.

Der Übergang vom binären zum ternären System stellt eine Reihe neuer Fragen in den Vordergrund, die über das Gebiet der klassischen mikrochemischen Methoden hinausgreifen und Gegenstand der Thermodynamik sind.

Für die Untersuchung und Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens ternärer Systeme müssen die drei binären Systeme, aus denen sich das ternäre aufbaut, genau untersucht sein und die Daten hinsichtlich ihrer thermodynamischen Konsistenz den an sie gestellten Ansprüchen standhalten.

In dieser Arbeit soll das binäre System Methanol—Wasser, von dem aus der Literatur einige Angaben erhalten werden konnten³, hinsichtlich seiner Dampfdrucke neu durchgerechnet und die Werte der Rechnung mit den experimentellen Angaben verglichen werden.

A. V. Butler, W. Thomson und W. H. McLennan⁴ haben die Partialdampfdrucke der wäßrigen Lösungen mehrerer einfacher Alkohole in Anlehnung an die Methode von Othmer⁵ bestimmt. Froemke, Bloomquist und Anderson⁶ bestimmten die Zusammensetzung der Dampfphase bei Destillationsversuchen mit wäßrigen Methanollösungen.

Die Daten von Butler und Mitarb. (l. c.) wurden auf ihre Genauigkeit und ihren Gehalt rechnerisch überprüft. Aus seinen Angaben für die Totaldrucke des Systems Methanol—Wasser berechnete ich einmal nach der

³ Th. Kleinert, Z. Angew. Chemie **46**, 18 u. Beiheft 2 (1933).

⁴ J. A. V. Butler, D. W. Thomson und W. H. McLennan, Journ. chem. Soc. [London] **1933**, 674.

⁵ D. F. Othmer, Ind. Engng. Chem. **20**, 743 (1928).

⁶ J. A. Froemke, C. R. Bloomquist und E. X. Anderson, Z. phys. Chem. (A) **166**, 305 (1933).

Methode von *Runge-Kutta*⁷, dann nach der von *A. Musil* und *L. Breitenhuber*⁸ die Zusammensetzung der Dampfphase und verglich die so erhaltenen Werte untereinander und mit den von *Butler* und *Froemke* (l.c.) erhaltenen Werten.

Der Zusammenhang zwischen den Partialdrucken und dem Totaldruck wird durch die Gleichung von *Gibbs* und *Duhem* wiedergegeben.

$$(1-x) \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + x \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Ferner gilt

$$P = p_1 + p_2 \quad (2)$$

Aus den beiden Gleichungen kann man beide Unbekannte grundsätzlich berechnen, wenn der Totaldruck P als Funktion des Molbruches x bekannt ist.

Man könnte also die experimentell schwierigeren Partialdruckmessungen umgehen und allein aus Totaldruckmessungen das Verdampfungsgleichgewicht berechnen.

Es zeigt sich aber, daß die Gl. (1) (im folgenden kurz GDMGl. genannt) nicht geschlossen integrierbar ist. Nach Elimination von $p_2 = P - p_1$ geht Gl. (1) in eine DGl vom *Abelschen* Typ über⁹. *A. F. Orlicek*¹⁰, *H. Nowotny*¹¹ und *A. Huber*¹² haben einige gut verwendbare graphische Methoden zur Integration der GDMGl angegeben. Die graphischen Verfahren haben gegenüber den numerischen den Nachteil der geringeren Genauigkeit, während die numerischen Verfahren langwierigere Rechenoperationen voraussetzen.

*G. Kamke*¹³ gibt ein Verfahren zur Integration der GDMGl an, bei dem auf jede numerische Integration verzichtet werden kann, doch führt dieses Verfahren zur Auflösung von Gleichungen höheren Grades, was eine bedeutende Erschwerung der Rechenarbeit mit sich bringt. *I. Kritzschewsky* und *J. Kasarnowsky*¹⁴ benützen das Verfahren von *Runge*⁷ zur Überprüfung des Systems Schwefelkohlenstoff—Aceton.

Die Grundzüge des Verfahrens von *Runge* und *Kutta* seien hier kurz dargestellt.

⁷ *L. Collatz*, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen Dgl. Springer, Berlin 1951.

⁸ *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allg. Wärmetechnik **5**, 103 (1954).

⁹ *Dieselben*, Z. Elektrochemie **56**, 995 (1952).

¹⁰ *A. F. Orlicek*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

¹¹ *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*, Mh. Chem. **81**, 791 (1950).

¹² *A. Huber*, Mh. Chem. **82**, 500 (1951).

¹³ *G. Kamke*, Z. physik. Chem. **199**, 35 (1952).

¹⁴ *I. Kritzschewsky* und *J. Kasarnowsky*, Z. anorg. Chem. **218**, 49 (1954).

Es liegt eine Differentialgleichung

$$y' = f(x, y)$$

vor. Ferner seien die Anfangsbedingungen $y(x_0) = y_0$ gegeben. Es sollen Näherungswerte an den Stellen $x_n = x_0 + n \cdot h$ berechnet werden ($n = 1, 2, 3, \dots, n$; h = Schrittweite).

Die numerische Rechnung wird dabei in Gestalt etwa des folgenden Schemas angelegt:

x	y	$h \cdot f(x, y)$	
x_n	y_n	k_1	
$x_n + \frac{h}{2};$	$y_n + \frac{k_1}{2}$	k_2	
$x_n + \frac{h}{2};$	$y_n + \frac{k_2}{2}$	k_3	$k = \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6}$
$x_n + h;$	$y_n + k_3$	k_4	
x_{n+1}	$y_{n+1} = y_n + k$		

Zunächst stellen wir für unseren Fall als Bezeichnungen fest: x soll den Molenbruch des Methanols in der flüssigen Phase bedeuten, y den Molenbruch des Methanols in der Dampfphase, p_1 und p_2 die Partialdrucke des Methanols und des Wassers.

Eliminiert man aus (1) einen der beiden Partialdrucke, so erhält man

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{1 - x}{1 - (P/p_1)x} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (3)$$

Für den Fall der idealen Dampfphase wird nachstehende Umformung vorgenommen: Man setzt

$$p_1 = y \cdot P$$

Dann geht (3) über in

$$y' = \frac{y(1-y)}{P(y-x)}; \quad y' = \frac{dy}{dP} \quad (4)$$

Die Anfangsbedingungen findet man in einfachster Weise durch Anwendung des *Henryschen* Gesetzes. Setzt man zu Anfang $y = x = 0$, so erscheint der Bruch in Gl. (4) in der unbestimmten Form $1/(0 - 0)$. Diese vermeidet man, indem man für x einen beliebig kleinen Wert in der näheren Umgebung der Stelle $x = 0$ einsetzt und mit Hilfe der Beziehungen

$$p_1 = k_1 \cdot x \text{ (Henry) und } p_1 = P \cdot y$$

den zugehörigen y -Wert ausgerechnet. Mit dem von *Butler* experimentell gefundenen Wert für den Reindruck des Methanols bei 25° C (126,6 mm)

findet man als Anfangsbedingung für $x = 10^{-5}$: $y = 5,26 \cdot 10^{-5}$. Mit diesen Werten geht man in die Differentialgleichung hinein. Die beiden ersten Schritte des Rechenganges sind zur Verdeutlichung in Tabellenform wiedergegeben.

Für die Integration ist zu bemerken, daß zu Beginn des Rechenganges mit kleiner Maschenbreite gearbeitet werden muß. Man integriert also in einem Gebiet von $P = 23,795$ bis ungefähr 24,56 mit einer Schrittweite $h = 0,2$, das heißt, man ändert die Dampfdrucke jeweils um 0,2 mm. Wenn eine genügend große Schrittzahl erreicht ist, kann man ohne weiteres eine Schrittweite von $h = 10$ mm einhalten, ändert also die Dampfdrucke nunmehr von 5 zu 5 mm. Die Werte von x als $f(P)$ findet man mit genügender Genauigkeit durch Interpolation.

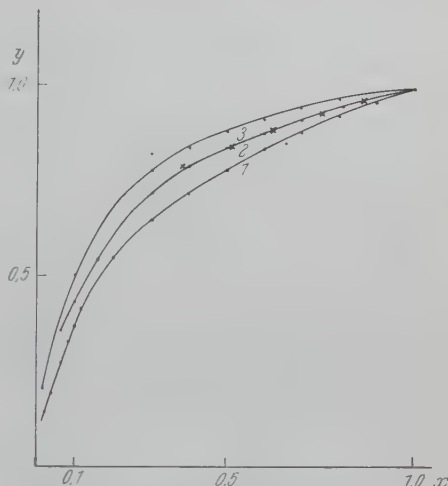


Abb. 1. Zusammensetzung der Dampfphase y als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase x . 1 nach Butler, 2 integriert nach Runge-Kutta, 3 nach Froemke

Tabelle 1. Integration der GDMG1 nach Runge-Kutta. Anfangsmaschenweite $h = 0,2$ mm. Änderung des Totaldruckes von 23,759 mm bis 24,158 mm

P	x	y	$\frac{y(1-y)}{P(x-y)}$	$\frac{h}{2} \cdot f(P, y)$	$3k, k$
23,759	10^{-5}	$5,26 \cdot 10^{-5}$	0,0521	0,00521	
23,858	0,0009	0,00526	0,0503	0,00503	0,03023
23,858	0,0009	0,00508	0,0505	0,00505	0,01007
23,958	0,0015	0,01015	0,0486	0,00486	
23,958	0,0015	0,0101	0,0483	0,00483	
24,058	0,0021	0,0149	0,0477	0,00477	0,02826
24,058	0,0021	0,0149	0,0477	0,00477	0,00954
24,158	0,0027	0,0196	0,0473	0,00473	
24,158	0,0027	0,0196			

Die solcherart erhaltenen y -Werte sollen nun mit den experimentell gefundenen Werten der obangeführten Autoren verglichen werden. Siehe hierzu Abb. 1.

Butler und Mitarbeiter haben die Bestimmung des Methanols in der Dampfphase, wie sie schreiben, „in separaten Experimenten“ vorgenommen.

men, geben aber nicht an, welche Analysenmethode sie verwendet haben. Die Rechnung ergab, daß die durch Integration gefundene $y(x)$ -Kurve durchweg in der Mitte zwischen den unabhängig voneinander von den beiden Autoren gefundenen experimentell gefundenen Kurven liegt. Dies liegt daran, daß zur Zeit *Butlers* noch kein genügend genaues Verfahren zur Bestimmung von Methanol und Äther verfügbar war. Leider führen die Autoren auch keine Belege für die Genauigkeit ihrer Analysen an und vergleichen auch nicht die von ihnen gefundenen y -Werte mit den aus den Partialdrucken zu errechnenden. Sie hätten so auf jeden Fall auf die Abweichungen kommen müssen.

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
y (<i>Butler</i>)	3,70	5,55	6,65	0,72	0,775	0,83	0,88	0,925	0,96
y (<i>Froemke</i>)	0,05	6,78	0,78	0,884	0,887	0,92	0,95	0,97	0,99
y (ber.)	4,34	6,04	0,72	0,79	0,840	0,88	0,915	0,945	0,975

Die aus den nach *Runge-Kutta* gefundenen Partial- und Totaldrucke finden sich zusammen mit den nach *Musil* und *Breitenhuber* berechneten Werten in Tabelle 4 (siehe S. 989).

Musil und *Breitenhuber* verwenden einen modifizierten Ansatz nach *Margules* und passen die darin auftretenden Parameter im Sinne der Ausgleichsrechnung bestmöglich an. Sie setzen

$$P = p_{01} \cdot x \cdot \exp(X_1 a_1 + X_2 b_2) + p_{02} (1 - x) \cdot \exp(X_1 b_1 + X_2 a_2) \quad (5)$$

Hierin bedeuten X_i die auszugleichenden Parameter, x , $1 - x$ die Molbruchteile Methanol und Wasser in der wäßrigen Lösung, p_{01} und p_{02} die Reindampfdrucke der beiden Komponenten. a_i und b_i sind Abkürzungen

$$a_i = (1 - x_i)^2 \cdot (1 - 2 x_i)$$

$$b_i = 2 x_i^2 \cdot (1 - x_i)$$

Die Summanden der Beziehung (5) entsprechen den beiden Partialdrucken.

Die Näherung hat die Aufgabe, die Parameter X_i nach den beiden Beziehungen zu bestimmen

$$X_1 = \ln \frac{P(0) + P'(0)}{P(1)} \quad \text{und} \quad X_2 = \ln \frac{P(1) - P'(1)}{P(0)}$$

Wir erhalten für unser System durch Anwendung des Differenzenspiegels in nachstehender Form die Anfangswerte für X_1 und X_2

x	P			
0,0	126,6			
0,1	117,5	—9,1	+0,1	
0,2	108,5	—9,0	+1,0	+0,9
0,3	100,5	—8,0		

Die Grenzsteigerung erhält man durch Reihenentwicklung nach *Taylor*:

$$P'(0) = \frac{1}{h} \left[\Delta P(0) - \frac{1}{2} \Delta^2 P(0) + \frac{1}{3} \Delta^3 P(0) \right].$$

In unserem Falle erhalten wir nach den angegebenen Formeln, wenn man für $P'(1)$ in gleicher Weise vorgeht, $X_1 = 0,354$ und $X_2 = 0,476$.

Mit diesen Parametern sei der Rechengang der ersten Näherung übersichtlich wiedergegeben:

Die solcherart in erster Näherung erhaltenen Partialdrucke p_1 und p_2 ergeben in ihrer Summe den Totaldruck. Dieser muß nun in zweiter Näherung mit den experimentellen Werten ausgeglichen werden, wodurch zwei neue Parameter X_1 und X_2 erhalten werden. Mit diesen wird dann obenstehender Rechengang wiederholt und man erhält p_1 und p_2 in zweiter Näherung*.

An den Parametern werden Korrekturen so angebracht, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der Totaldruckkurven ein Minimum wird. Diese Forderung führt bei Entwicklung nach den Verbesserungen ξ_1 und ξ_2 zu linearen Gleichungen für die ξ_i . Es gilt nach *Gauß*

$$\begin{array}{ccc} [a \cdot a] & [a \cdot b] & [a \cdot l] \\ & [b \cdot b] & [b \cdot l] \\ & & [l \cdot l] \end{array}$$

Für die nähere Ableitung des Schemas muß auf *Musil* und *Breitenhuber* (l. c.) verwiesen werden. In nachfolgender Tabelle ist die Berechnung der ausgeglichenen Größen dargestellt.

Die Größen a , b und l sind durch folgende Beziehungen festgelegt:

$$\begin{aligned} a &= a_1 p_1 + b_1 p_2, & b &= a_2 p_2 + b_2 p_1 \\ l &= P - P(\text{beob}) \\ a &= \frac{\partial P}{\partial X_1}, & b &= \frac{\partial P}{\partial X_2} \end{aligned}$$

Nach Durchführung der Rechnung ergab sich für die Korrekturglieder

$$\xi_1 = -0,074, \quad \xi_2 = +0,173$$

In Tabelle 4 sind die nach *Runge* erhaltenen und die sich nach *Musil* ergebenden Werte erster und zweiter Näherung mit den experimentell gefundenen Werten verglichen.

* Zur Berechnung der — in der Tabelle nicht angeführten — Werte von $\exp(X_1 a_1 + X_2 b_2)$ und $\exp(X_1 b_1 + X_2 a_2)$ wird mit Vorteil ein Rechenschieber der Marke ARISTO-STUDIO verwendet, der eine unmittelbare Ablesung der Werte gestattet.

Tabelle 2. Angenäherte Integration der GDMGI für das System Methanol—Wasser nach Musil und Breitenhuber

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$X_1 \cdot a_1$	0,229	0,136	0,069	0,026	0,000	— 0,011	— 0,013	— 0,008	— 0,003
$X_2 \cdot b_2$	0,077	0,122	0,140	0,132	0,119	0,091	0,060	0,03	0,009
$p_{01} \cdot x$	12,66	25,3	38,0	50,6	63,3	75,9	88,6	101,2	113,9
p_1	17,2	32,78	46,8	59,3	71,6	82,2	92,8	103,5	114,6
$X_1 \cdot b_1$	0,006	0,023	0,045	0,068	0,088	0,136	0,200	0,273	0,367
$X_2 \cdot a_2$	— 0,004	— 0,011	— 0,017	— 0,015	0,000	0,034	0,092	0,183	0,309
$p_{02} \cdot x_2$	21,4	18,95	16,6	14,21	11,85	9,49	7,11	4,74	2,38
p_2	21,46	19,12	16,8	14,9	12,1	11,88	8,70	6,30	3,43

Tabelle 3. Berechnung der Korrekturfaktoren a und b nach Gauß für das System Methanol—Wasser

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
P	38,656	51,9	63,6	74,2	83,7	94,08	101,5	109,8	118,03
P (beob)	40,0	55,8	66,0	75,05	83,5	92,00	100,5	108,5	117,6
l	— 1,344	— 4,1	— 2,4	— 0,85	+ 0,2	+ 2,08	+ 1,5	+ 1,3	+ 0,43
$a_1 p_1$	11,14	12,59	9,28	4,27	0,000	— 2,63	— 3,34	— 2,48	— 0,92
$b_1 p_2$	0,386	1,22	4,94	2,86	3,02	+ 3,42	+ 2,56	+ 1,61	+ 0,65
a	11,526	13,81	14,22	7,13	3,02	0,79	— 0,78	— 0,87	— 0,36
$b_2 p_1$	2,780	8,45	13,80	17,1	17,90	15,80	11,70	6,6	2,06
$a_2 p_2$	— 0,172	— 0,459	— 0,605	— 0,477	0,000	0,855	1,370	2,42	2,38
b	2,608	7,991	13,195	16,623	17,90	16,655	13,07	9,02	4,44

Tabelle 4. Gegenüberstellung der beobachteten Werte für P , p_1 und p_2 mit den rechnerisch gefundenen Werten. ($R = \text{Runge}$, 1. N., 2. N. = 1. und 2. Näherung)

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$p_1(\text{exp})$	18,0	35,3	48,5	59,5	70,5	81,5	93,0	104,0	115,0
$p_1(R)$	20,0	37,0	49,5	59,5	70,5	82,0	93,0	103,5	115,0
$p_1(1. N.)$	17,2	32,78	46,8	59,3	71,6	82,2	92,8	103,5	115,0
$p_1(2. N.)$	19,3	34,42	47,8	59,0	70,2	80,5	91,4	102,8	115,0
$p_2(\text{exp})$	21,2	19,5	17,6	15,8	13,5	11,0	8,5	6,4	3,5
$p_2(R)$	21,0	19,8	17,8	15,5	13,5	11,0	8,5	6,0	3,5
$p_2(1. N.)$	21,46	19,12	16,8	14,9	12,1	11,9	8,7	6,3	3,43
$p_2(2. N.)$	21,45	19,45	17,42	15,5	13,52	11,36	8,96	6,23	3,51
$P(\text{exp})$	39,2	55,0	66,1	75,3	84,0	92,5	101,5	110,4	118,5
$P(R)$	41,0	56,8	67,3	75,0	84,0	93,0	101,5	110,0	118,5
$P(1. N.)$	39,66	51,9	63,6	74,2	83,7	94,1	101,5	109,8	118,43
$P(2. N.)$	40,75	53,9	65,3	75,5	83,7	91,9	100,4	109,0	118,51

Tabelle 5. Aktivitätskoeffizienten der Bestandteile des binären Systems Methanol—Wasser aus experimentellen Partialdruckwerten und aus nach Runge berechneten Werten. Die Abweichungen der experimentellen Werte von den Werten nach Runge sind in den Nebenspalten angegeben

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$f_1(\text{exp})$	1,422	1,298	1,298	1,175	1,118	1,061	1,050	1,030	1,010
$f_1(R)$	1,580	1,461	1,303	1,175	1,118	1,068	1,050	1,025	1,010
Diff.	+ 0,16	+ 0,06	+ 0,005	0,000	0,000	+ 0,007	0,000	— 0,005	0,000
$f_2(\text{exp})$	0,994	1,028	1,062	1,111	1,139	1,160	1,192	1,350	1,479
$f_2(R)$	0,994	1,036	1,068	1,090	1,139	1,160	1,192	1,270	1,479
Diff.	0,0	+ 0,008	+ 0,006	— 0,021	0,000	0,000	0,000	+ 0,08	0,000

In Abb. 2 sind die nach *Runge* errechneten Total- und Partialdrucke dargestellt, die experimentell gefundenen Werte durch das Zeichen $\odot$ und die Werte der zweiten Näherung durch das Zeichen $\times$ markiert.

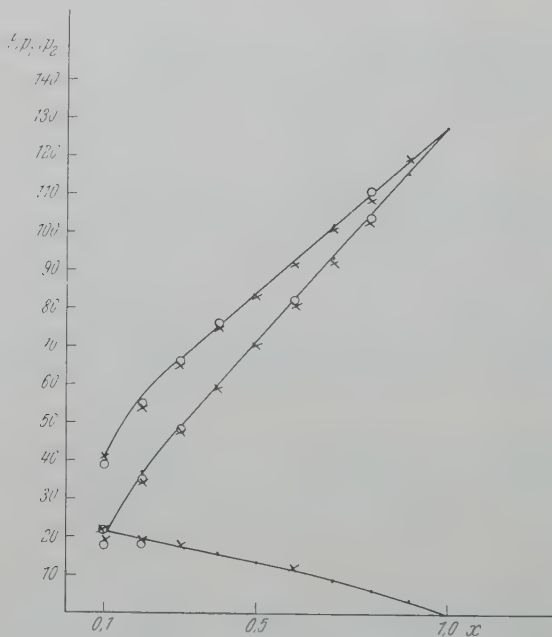


Abb. 2. Total- und Partialdampfdrucke des Systems Methanol—Wasser

Ausgezogene Kurve: Werte nach *Runge-Kutta*

$\odot$ Experimentelle Werte von *Butler*

$\times$ Zweite Näherung nach *Musil*

Die Aktivitätskoeffizienten des Systems ergeben sich aus den Beziehungen

$$f_1 = \frac{p_1}{p_{01} \cdot x} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{p_2}{p_{02} (1 - x)}$$

Tabelle 5 bringt die Aktivitätskoeffizienten, die mit den nach *Runge* gefundenen Daten berechnet wurden. Die experimentell von *Butler* angegebenen Aktivitätskoeffizienten sind in der zugehörigen Abb. 3 durch das Zeichen $\odot$ markiert.

Die Werte der Aktivitätskoeffizienten sind für die Versuchstemperatur von 25° C berechnet, wobei die Abweichungen vom idealen Gasgesetz nicht berücksichtigt wurden. Wie die Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Partialdrucke eindeutig zeigt, genügt es, die GDMGI in der Form (4) zur Integration zu verwenden. Es ist also beim untersuchten

System nicht notwendig, das nichtideale Verhalten des Dampfes zu berücksichtigen.

Die Aktivitätskoeffizienten genügen folgenden, unmittelbar nachprüfaren Forderungen: Mit wachsendem x steigt die eine Kurve stetig,

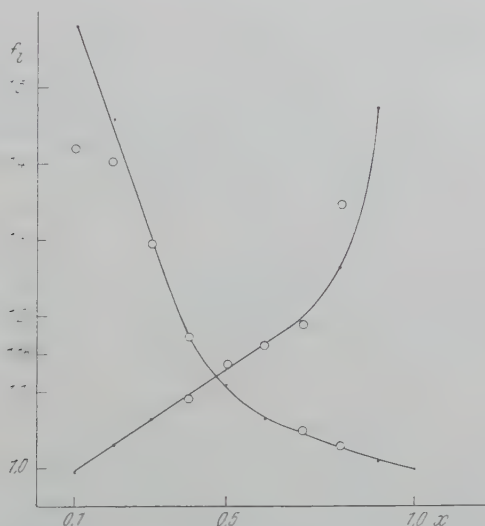


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten des Systems Methanol—Wasser. $\bar{\gamma}$ Experimentell von Butler und Mitarb. (l. c) gefundene Werte

die andere fällt. Die Neigungen der beiden Kurven bei $x = 0,5$ sind entgegengesetzt gleich. Für unendliche Verdünnung folgt unmittelbar aus der GDMGI

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} &= 0; & \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} &\neq \infty \\ \lim_{x \rightarrow 1} \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} &\neq \infty & \lim_{x \rightarrow 1} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} &= 0. \end{aligned}$$

Dies kann direkt aus Abb. 3 abgelesen werden.

Eine mit dem gelben Sulfhydrylreagens N-(4-Dimethylamino-3,5-dinitrophenyl)-maleinimid untersuchte Aminosäuresequenz im Protein des Tabakmosaikvirus

Von

H. Tuppy

Aus dem Institut für Biochemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1961)

N-(4-Dimethylamino-3,5-dinitrophenyl)-maleinimid wurde an die Sulfhydrylgruppe des Tabakmosaikvirus-Proteins während dessen Spaltung mit Pepsin addiert. Drei durch das gelbe Reagens markierte Cysteinylpeptide wurden aus dem Hydrolysat isoliert und näher untersucht. Die ermittelte Aminosäuresequenz, CySH-Thr-Asp(NH₂)-Ala-Leu-Gly-Asp(NH₂)-Glu(NH₂), stimmt mit jener überein, die kürzlich von *A. Tsugita* u. a.⁴ für die Aminosäurereste 27 bis 34 der Polypeptidkette des Tabakmosaikvirus-Proteins angegeben worden ist.

Wie in einer früheren Arbeit¹ gezeigt worden ist, vereinigt sich N-(4-Dimethylamino-3,5-dinitrophenyl)-maleinimid (*DDPM*) in neutraler oder saurer Lösung mit der Sulfhydrylgruppe sowohl freien als auch peptidgebundenen Cysteins. Bei der enzymatischen Hydrolyse cysteinhaltiger, mit *DDPM* behandelter Proteine bleibt das gelbe Reagens mit den Sulfhydrylgruppen verbunden; es erleichtert durch diese Markierung die Auffindung, Reinigung und Charakterisierung cysteinhaltiger Spaltprodukte. Als erstes Beispiel einer Anwendung des *DDPM* ist die Isolierung und Untersuchung eines aus Serumalbumin gewonnenen cysteinhaltigen Nonapeptids beschrieben worden¹.

Für eine weitere Erprobung des Reagens erschien das Protein des Tabakmosaikvirus (*TMV*) aus zwei Gründen interessant. Erstens ist der in jeder Untereinheit der Proteinkomponente des Virus vorkommende

¹ *A. Witter* und *H. Tuppy*, *Biochem. Biophys. Acta* **45**, 429 (1960).

Cysteinrest durch eine „maskierte“ Sulfhydrylgruppe ausgezeichnet; diese ist im nativen Protein den meisten Reagentien (z. B. Nitroprussid, Jodacetat, p-Chlormereuribenzoat, Sauerstoff) unzugänglich und geht bei der Denaturierung durch Autoxydation rasch verloren². Zweitens ist die Aminosäuresequenz des *TMV*-Proteins von zwei Arbeitsgruppen wohl bereits genau untersucht und in großen Zügen übereinstimmend formuliert worden^{3, 4}, doch unterscheiden sich deren Ergebnisse in einigen Einzelheiten, unter anderem auch hinsichtlich der Bausteinanordnung in unmittelbarer Nachbarschaft des Cysteinrestes.

Experimenteller Teil

DDPM wurde auf die früher beschriebene Weise¹ synthetisiert; bei der Umkristallisation bewährte sich die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel⁵ besser als die verdünnten Äthanols.

TMV wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Dr. H. G. Wittmann zur Verfügung gestellt. Zur Darstellung der nucleinsäurefreien Proteinkomponente diente die von H. Fraenkel-Conrat⁶ eingeführte Spaltung mit 67proz. Essigsäure.

Pepsin war ein krist. Präparat der Worthington Biochemical Corp., Freehold, N. J. *Carboxypeptidase* stammte von der Firma Light & Co., Ltd., Colnbrook (Bucks) England. *Bacillus-subtilis-Proteinase*⁷ (Nagase & Co., Ltd., Osaka, Japan) war ein Geschenk von Herrn Prof. K. Okunuki.

Talcum wurde durch 2stdg. Erwärmen mit einer Mischung gleicher Teile von 2 n HCl und Äthanol und durch gründliches Waschen mit Wasser gereinigt.

Verdauung des *TMV*-Proteins mit *Pepsin* in Gegenwart von *DDPM*

80 ml einer durch Zugabe von HCl auf pH 1,8 gebrachten 1proz. Lösung von *TMV*-Protein wurden mit 40 mg *DDPM* (in 4 ml Methylcellosolve gelöst) und mit 8 mg *Pepsin* (in 4 ml 0,01 m HCl gelöst) versetzt. Während der 24stdg. Inkubation bei 37° wurde der pH-Wert mehrmals mit 1 n HCl auf 1,8 nachgestellt. Nachdem die gelbe Lösung von nicht umgesetztem Reagens durch 4maliges Ausschütteln mit Äther befreit worden war, wurde sie bei Zimmertemp. im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand in Wasser gelöst. Beim Filtrieren dieser Lösung durch eine mit Talcum beschickte Chromatographiesäule ($d = 1$ cm, $h = 15$ cm) blieb der größte

² H. Fraenkel-Conrat, in „Sulfur in Proteins“, Academic Press 1959, p. 339.

³ F. A. Anderer, H. Uhlig, E. Weber und G. Schramm, Nature [London] **186**, 922 (1960); F. A. Anderer, E. Weber und H. Uhlig, Z. Naturforsch. **15b**, 79 (1960).

⁴ A. Tsugita, D. T. Gish, J. Young, H. Fraenkel-Conrat, C. A. Knight und W. M. Stanley, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **46**, 1463 (1960).

⁵ R. W. Burley und T. Haylett, Chemistry & Industry **1959**, 1285.

⁶ H. Fraenkel-Conrat, Virology **4**, 1 (1957).

⁷ K. Okunuki, H. Matsubara, S. Nishimura und B. Hagihara, J. Biochem. [Japan] **43**, 857 (1956).

Teil der gelben Anteile am Talcum haften und konnte anschließend mit 50proz. Äthanol, das 2% Eisessig enthielt, eluiert werden. Der durch Eindampfen des Eluats erhaltene Rückstand wog 45 mg.

Fraktionierung und Charakterisierung *S*-substituierter Cysteinylpeptide

Für eine papierelektrophoretische Auftrennung der im Eluat enthaltenen Peptide wurde jeweils 1/10 der zur Verfügung stehenden Menge eingesetzt. Bei mehrstündigem Lauf auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043a bei pH 2 trennten sich voneinander drei annähernd gleich kräftig gelb gefärbte Banden (Abb. 1), von denen zwei, *I* und *II*, eine positive Ninhydrinreaktion gaben, *III* hingegen nicht. *I* war durch ein gleich schnell wanderndes farbloses, ninhydrin-positives Peptid verunreinigt, von dem es vor weiteren Untersuchungen, am besten durch Papierelektrophorese bei pH 4,7, befreit werden mußte.

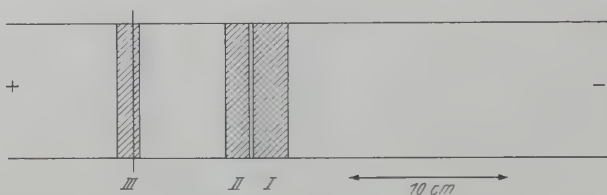


Abb. 1. Papierelektrophoretische Trennung gelb markierter Cysteinylpeptide, die aus *TMV*-Protein bei dem Abbau mit Pepsin in Gegenwart von *DDPM* erhalten worden sind (Essigsäure-Amessäure-Puffer, pH 2, 4 Stdn., 12 V/cm, 8 mA)

Bei 15stdg. Hydrolyse mit 6 n HCl, der 1% Thioglykolsäure zugesetzt war, lieferten die drei gelben Peptide die gleichen Bausteine: Leucin, Alanin, Threonin, Glykokoll, Glutaminsäure, Asparaginsäure und 2-Amino-2-carboxy-äthyl-mercaptobornsteinsäure; die letztgenannte, bei saurer Hydrolyse von Cystein, an dessen SH-Gruppe *DDP* addiert worden ist, entstehende Aminotricarbonsäure¹ läßt sich durch Papierelektrophorese bei pH 4,7 leicht von Glutamin- und Asparaginsäure trennen und identifizieren, da sie hierbei 1,2mal rascher zur Anode wandert als Asparaginsäure. Die Peptide *I*, *II* und *III* unterscheiden sich voneinander nicht durch verschiedene Zusammensetzung oder Struktur ihrer Polypeptidkette, sondern hinsichtlich der Natur des gelben Substituenten. Wurde *I* bei pH 7,5 gehalten, so wandelte es sich in *II* und *III* um; daraus läßt sich auf das Verhältnis, in dem die Peptide chemisch zueinander stehen, rückschließen.

Während aus *III* durch Behandlung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und anschließende Hydrolyse keine Dinitrophenyl-(*DNP*-)Aminosäure gewonnen werden konnte, lieferten sowohl *I* als auch *II* eine ätherlösliche gelbe Verbindung, die, bei pH 4,7 elektrophoretisch untersucht, rascher zur Anode wanderte als *DNP*-Asparaginsäure und der die Struktur einer 2-(*DNP*-Amino)-2-carboxyäthyl-mercaptobornsteinsäure zugeschrieben wurde. Bei Inkubation von *III* mit 30 µg *DFP*-vorbehandelter Carboxypeptidase in 0,3 ml 0,15 m Ammonacetatlösung bei pH 8 wurden Glutamin und Asparagin (neben geringeren Mengen von Glykokoll, Alanin und Leucin) in Freiheit gesetzt.

Nach Spaltung von *II* mit 0,3 mg *B. subtilis*-Proteinase (in 0,1 n Ammonacetatlösung, pH 8, 15 Stdn., 37°) und anschließender elektrophoretischer

Auftrennung des Hydrolysats bei pH 2 (Abb. 2) traten hauptsächlich drei Spaltprodukte auf. *1 A* war gelb gefärbt, reagierte mit Ninhydrin unter Violettfärbung und gab bei saurer Hydrolyse 2-Amino-2-carboxyäthyl-mercaptobensteinsäure, Threonin und Asparaginsäure. Dinitrophenylierung mit nachfolgender Hydrolyse lieferte das gleiche *DNP*-Derivat, das auch aus *II* erhalten worden war. Carboxypeptidase löste vom C-terminalen Ende

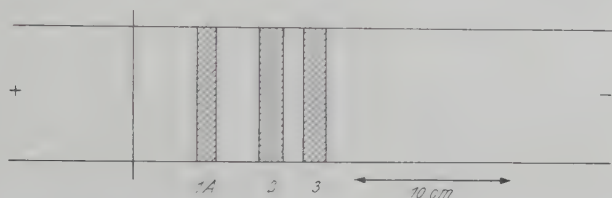


Abb. 2. Papierelektrophorese der Peptidmischung, die bei der Verdauung des gelb markierten Cysteinylpeptids *II* mit *B.subtilis*-Proteinase entstanden ist (Essigsäure-Ameisensäure-Puffer, pH 2, 3 Stdn., 12 V/cm, 8 mA)

des Peptids *1 A* Asparagin ab. Bei partiellem hydrolytischen Abbau (konz. HCl, 42 Stdn., 37°) entstand eine beträchtliche Menge des Dipeptids Thr-Asp. dessen N-terminaler Aminosäurerest mit Hilfe der *DNP*-Methode identifiziert wurde. Das Peptid *2* gab mit Ninhydrin eine gelbe, in Violett umschlagende Färbung. Es wanderte bei neutralem pH im elektrischen Felde nicht. Saure Hydrolyse lieferte Glykokoll, Asparagin- und Glutamin-

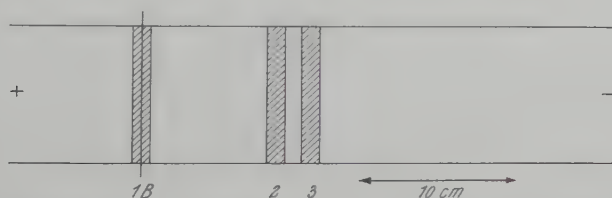


Abb. 3. Papierelektrophorese der Peptidmischung, die bei der Verdauung des gelb markierten Cysteinylpeptids *III* mit *B.subtilis*-Proteinase entstanden ist (vgl. Abb. 2)

säure. Die N-terminale Stellung von Glykokoll wurde mit der *DNP*-Methode, die C-terminale von Glutamin durch Behandlung von *2* mit Carboxypeptidase ermittelt, wobei freies Glutamin und das Dipeptid Gly-Asp(NH₂) entstanden. Das Peptid *3* schließlich erwies sich als ein einfaches Dipeptid, Ala-Leu.

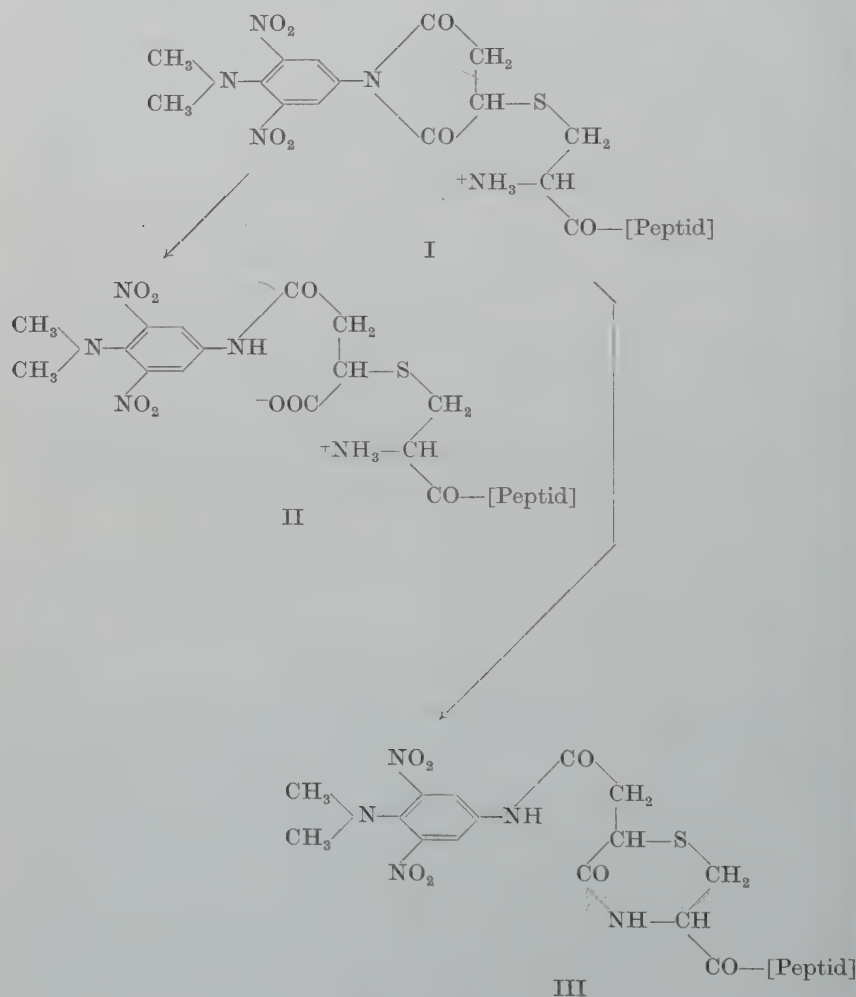
Bei Behandlung des gelb-markierten Peptids *III* mit der *B.subtilis*-Proteinase entstanden ebenfalls drei Spaltprodukte (Abb. 3), von denen zwei mit *2* und *3* identisch waren; das dritte, *1 B*, unterschied sich von *1 A* dadurch, daß es keine freie α -Aminogruppe besaß und aus diesem Grunde im elektrischen Felde bei pH 2 nicht wanderte. Spaltung von *1* mit der bakteriellen Proteinase lieferte vier Peptide: *1 A*, *1 B*, *2* und *3*.

Ergebnisse und Diskussion

DDPM zeichnet sich vor anderen Sulfhydryl-Reagentien dadurch aus, daß es auch in saurer Lösung mit Thiolgruppen reagiert^{1, 5}. Da es überdies die proteolytische Aktivität von Pepsin nicht beeinträchtigt, konnte es an

die „maskierte“ SH-Gruppe des *TMV*-Proteins² während dessen bei pH 1,8 vorgenommener Verdauung mit Pepsin addiert werden.

Aus der Verdauungsmischung ließen sich drei gelbe Peptide isolieren (Abb. 1), die hinsichtlich ihrer Aminosäuresequenz sich voneinander nicht



unterschieden. Ihr Auftreten ist dadurch zu erklären, daß das zunächst durch Addition von *DDPM* an die SH-Gruppe eines Cysteinpeptids entstehende Anlagerungsprodukt *I* einerseits durch hydrolytische Aufspaltung des Succinimidringes in ein Succinamidsäurederivat *II*, anderer-

seits durch intramolekulare Transacylierung^{1, 8} in ein Thiazanderivat *III* übergehen kann. Mit dieser Erklärung steht im Einklang, daß *II* und *III* sauerere Eigenschaften besitzen als *I* und daß *III* im Gegensatz zu *I* und *II* einer freien α -Aminogruppe entbehrt.

Die geringe Stabilität des Succinimid-Ringsystems, die zum Auftreten mehrerer gelber Derivate eines und desselben Cysteinylpeptids führt, ist ein ernster Nachteil und stellt eine breitere Anwendung des *DDP.M* für strukturelle Untersuchungen an SH-Proteinen in Frage.

Bei der Spaltung der gelben Peptide *I*, *II* und *III* mit *B. subtilis*-Proteinase (Abb. 2 und 3) entstanden gelbe Derivate des Tripeptids CySH-Thr-Asp-(NH₂) (*1A* und *1B*), ferner das Dipeptid Ala-Leu (*3*) und das Tripeptid Gly-Asp(NH₂)-Glu(NH₂) (*2*). Da in den gelben Peptiden Cystein, wie mit Hilfe der *DNP*-Technik ermittelt wurde, den N-terminalen Aminosäurerest stellt und da Carboxypeptidase vom C-terminalen Ende Glutamin und Asparagin abspaltete, lassen sich die drei Bruchstücke zur Okta-peptid-Sequenz



zusammensetzen. Dieses Ergebnis bestätigt die Richtigkeit der von *Tsugita* u. a.⁴ für die Aminosäurereste 27 bis 34 der Polypeptidkette des *TMV*-Proteins angegebenen Anordnung; die ein wenig abweichende Formulierung *Anderers* u. a.³, -[CySH, Thr]-Asp-Leu-Ala-Leu-Gly-Asp(NH₂)-Glu(NH₂)-, bedarf offenbar einer geringfügigen Korrektur.

Herrn Dr. *H. G. Wittmann* dankt der Verfasser für die Überlassung von Tabakmosaikvirus, Herrn Prof. *K. Okunuki* für Proben kristallisierter *Bacillus-subtilis*-Proteinase. Besonderer Dank gilt der *Rockefeller Foundation* für ihre wertvolle Unterstützung.

⁸ *D. G. Smyth, A. Nagamatsu und J. S. Fruton, J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4600 (1960).

Einige Reaktionen der Zuckersäure

Von

V. Prey und A. Aszalos

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. April 1961)

Aralkylaminsalze und das Phenylhydrazid der Zuckersäure werden der trockenen Destillation unterworfen und die Destillate untersucht.

Die Darstellung verschiedener Pyrrolderivate durch Destillation der entsprechenden Aminsalze der Zuckersäure ist in der Literatur beschrieben¹. In diesen Arbeiten werden die primären Salze aliphatischer Amine von Schleim- oder Zuckersäure trocken destilliert, wobei die entsprechenden N-substituierten Pyrrole entstehen.

Aus diesen Arbeiten geht nicht hervor, wie diese Reaktion abläuft, wenn die Aminkomponente z. B. einen aromatischen Ring enthält.

Wir stellten daher die entsprechenden Derivate aus Zuckersäure und Benzylamin, α -Phenyläthylamin sowie Phenylhydrazin durch Umsetzung der wäßrigen Lösung oder Emulsion der Amine mit der entsprechenden Menge Zuckersäure her. Die entstandenen Salze (bzw. Hydrazide aus dem Phenylhydrazin) wurden trocken destilliert und die Destillate analysiert.

Aus dem Salz mit Benzylamin, welches nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte (Schmp. 202° C), entstand bei der trockenen Destillation Wasser und eine weiße feste Substanz (I). Diese hat nach Reinigung einen Schmelzpunkt von 71°, sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und Essigester. Die Titration (in alkohol. Lösung) mit NaOH ergab ein Äquivalenzgewicht von 225.

¹ A. Bell, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1866, 1962 (1877); F. Reverdin, Helv. chim. acta **10**, 389 (1927).

Das zuckersaure Salz des α -Phenyläthylamins (Schmp. 159–161°) ergab bei der trockenen Destillation wieder eine weiße kristallisierte Masse, Schmp. 61–63° (II). Die Substanz ist ebenfalls nur in Alkohol löslich, das Äquivalenzgewicht ist 264. Rasch mit H₂O erhitzt, gibt die Substanz α -Phenyläthylamin ab.

Das Di-phenylhydrazid der Zuckersäure wurde in einer relativ guten Ausbeute erhalten, Schmp. 210–211°; es gab, trocken destilliert, Wasser,

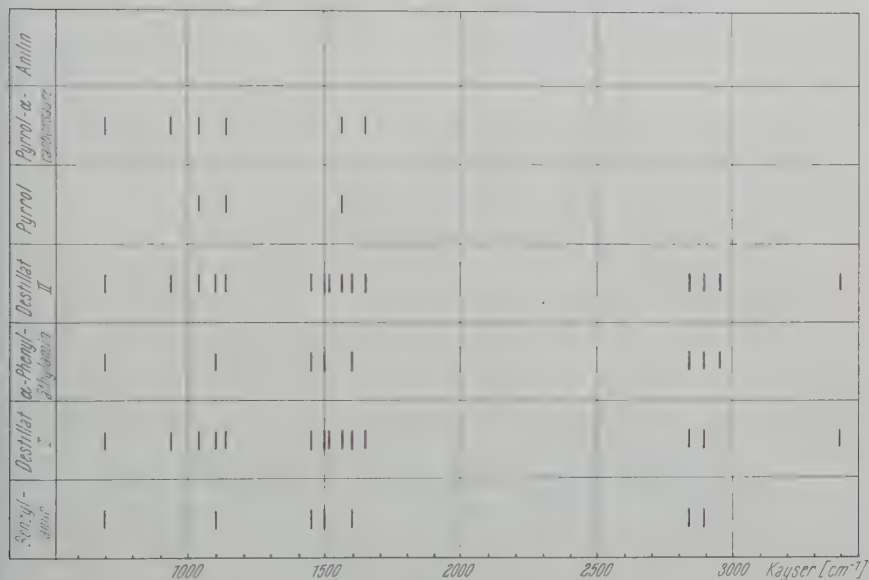


Abb. 1

Anilin (durch den Siedepunkt, Analyse und Infrarotspektren identifiziert), Ammoniak und eine feste weiße Masse. Der Destillationsrückstand war verhältnismäßig groß.

Die erhaltene weiße Masse sublimiert bei 120°, ist löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Toluol und Chloroform. Nachdem wiederholte Versuche dasselbe Material mit derselben analytischen Zusammensetzung (C 14,7; H 6,4; N 16,68) ergaben, scheint es, daß Ammoniumhydrogencarbonat vorliegt.

Die Ermittlung der Konstitution der Destillate I und II beruht auf der Elementanalyse sowie auf U-Rotaufnahmen der beiden Destillate im Vergleich mit U-Rotspektren von Testsubstanzen².

² L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum u. chemische Konstitution, Steinkopff 1955.

Wie aus der Tabelle (Abb. 1) hervorgeht, kann man charakteristische Absorptionsbanden bei 1040, 1140 und 1560 K in den Spektren der Destillate I und II einerseits als auch im Pyrrol und der α -Pyrrolcarbonsäure andererseits beobachten. Diese Banden sind bei Benzylamin und α -Phenylamin nicht zu sehen, so daß man wohl die Anwesenheit eines Pyrrolringes in den Destillaten I und II annehmen kann.

In den Spektren der beiden Destillate erscheinen neue Absorptionsbanden bei 1550 und 3400—3440 K, welche die anderen Verbindungen nicht zeigen. Der Literatur nach absorbieren in diesem Bereich Amide, so daß man daher diese Absorptionen einer Amidgruppe zuschreiben kann.

Es kann auch gezeigt werden, daß in den Destillaten substituierte aromatische bzw. substituierte Benzolringe vorhanden sind. Die typische Absorptionsbande dafür bei 700 K fällt leider mit der Absorption des substituierten Pyrrolringes zusammen. Jedoch zeigen die Absorptionen bei 1100, 1500 und 1600 K eindeutig die Anwesenheit eines Benzolringes, da diese Banden dafür charakteristisch sind.

In den Spektren des Benzylamins und im Destillat I findet man die typischen CH-Schwingungen der CH_2 -Gruppe bei 2840 und 2910—2930 K.

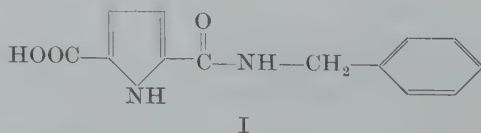
Die Spektren des α -Phenyläthylamins und des Destillates II zeigen in diesen Bereichen drei Absorptionsbanden bei 2850, 2900 und 2955 K, entsprechend der CH-Schwingung einer CH- und einer CH_3 -Gruppe.

Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in den beiden Destillaten zeigt die Absorption um 940 K, die auch die α -Pyrrolcarbonsäure zeigt. Die Amine haben in diesem Bereich keine Banden. Auch bei 1630 bzw. 1648 K zeigen sowohl Destillat I als auch II charakteristische Absorptionen, die nach der Literatur der Carboxylgruppe zuzuordnen sind.

Zusammenfassend kann man feststellen:

1. Die spektrometrische Konstitutionsermittlung für das erste Destillat ergibt das Vorliegen eines Pyrrol- und monosubstituierten Benzolringes, einer Carboxyl-, einer Amid- und einer Methylen-Gruppe.

2. Für das zweite Destillat kann man aus den Spektren ebenfalls schließen, daß ein Pyrrol- und ein monosubstituierter Benzolring vorliegen und außerdem eine Carboxyl-, eine Amid-, eine Methyl- und eine Methin-Gruppe vorhanden sind.



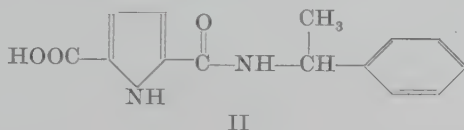
Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Elementaranalyse, der Äquivalentgewichtsbestimmung und des möglichen Reaktionsmechanismus bei der Destillation kann man annehmen, daß die Substanz (I) ein

Amid der Pyrrol- α,α' -dicarbonsäure ist, wobei die eine COOH-Gruppe in der Amidform vorliegt.

Auch die Substanz II hat zwei Stickstoff- und drei Sauerstoffatome im Molekül. Die Titration ergibt auch die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe. Erhitzt man die Substanz in Gegenwart von Wasser, so erhält man α -Phenyläthylamin.

Die Infrarotspektren der Substanz müssen mit der größten Vorsicht ausgewertet werden, da die Absorption sehr schwach war, selbst bei großer Konzentration an Substanz in den zur Analyse verwendeten KBr-Preßlingen.

Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß die Strukturformel der untersuchten Substanz (II) folgende ist:



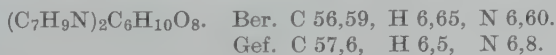
Experimenteller Teil

Darstellung der Zuckersäure³

25 g saures Kaliumsalz der Zuckersäure⁴ werden in 100 ml n H₂SO₄ gelöst. Man dampft die Lösung bis zur Sirupdicke im Vak. ein und fällt mit 60–80 ml Alkohol. Das ausgefallene Kaliumsulfat wird abfiltriert und der Alkohol im Vak. abdestilliert. Für die weiteren Umsetzungen wurde die zurückbleibende wäßrige Zuckersäurelösung verwendet.

Di-benzylaminsalz der Zuckersäure

21 g Zuckersäure, in 30–40 ml Wasser gelöst, wurden mit einer wäßrigen Lösung von Benzylamin (21 g in 40 ml Wasser) vermischt; dabei wird heftig gerührt. Das gewünschte Salz fällt nach kurzer Zeit aus, wird abfiltriert und aus der 200fachen Menge kochenden Wassers umkristallisiert. Nach Trocknen zeigt das Produkt den Schmp. 202°; Ausb.: 25%.



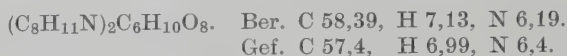
Di- α -Phenyläthylaminsalz der Zuckersäure

21 g Zuckersäure in 40 ml Wasser gelöst, werden mit 24,2 g α -Phenyläthylamin in wäßriger Lösung gut vermischt. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wird mit der 10fachen Menge Aceton versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag wird mehrere Male durch Lösung in Wasser und Fällen mit Aceton umgefällt und zeigt dann einen Schmelzpunkt

³ G. Serchi, Chem. Zbl. **1953**, 2263; Sperimentale, Sez. chim. biol. **19** (2) 108 (1951).

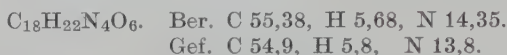
⁴ H. Kiliani, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2344 (1925).

von 159—161°. Er ist nur in Wasser löslich und fällt in einer Ausbeute von 80 % an. Die Analyse ergibt:



Zuckersäure-di-phenylhydrazid

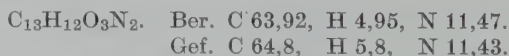
21 g Zuckersäure in 40 ml Wasser werden mit einer Emulsion von 21 g Phenylhydrazin in 40 ml Wasser gut vermischt. Die Mischung wird zuerst klar und nach einer Weile (15—20 Stdn.) fällt langsam eine Substanz aus, die durch Suspendieren in Alkohol und Filtrieren gereinigt wird. Man wiederholt diese Operation einige Male. Dann wird in kochendem Wasser gelöst und der nicht lösliche Anteil abfiltriert. Die wäßrige Lösung scheidet nach Abkühlen einen Niederschlag aus. Durch Einengen der Mutterlauge bekommt man noch weiteres Material. Alles in allem erhält man ca. 45 % Ausb. Nach Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Dihydrazid mit einem Schmp. von 210—211°.



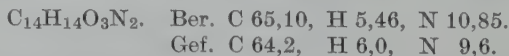
Trockene Destillation der zuckersauren Salze

Für die trockene Destillation der oben dargestellten Salze wird in einem kleinen Rundkolben mit Destillationsaufsatz und Thermometer das zu destillierende Material in einem Glycerinbad erhitzt. Als Kühler wird ein Glasrohr mit einer lichten Weite von 2,5 cm und einer Länge von 25 cm verwendet. Dieses Kühlrohr wird mittels eines Vakuumvorstoßes an einen Rundkolben angeschlossen.

a) *Destillation des Zuckersäure-Dibenzylaminsalzes.* Man erhitzt auf ca. 210°, wobei etwas Wasser übergeht. Nach Anlegen eines Vakuums von 50 bis 60 Torr destilliert eine weiße Substanz, die sich im oberen Teil des Kühlers kondensiert und nach Waschen mit Alkohol und Äther bei 71° schmilzt; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Toluol, Benzol, Chloroform und Wasser. Ausb. 25 %.



b) *Destillation des Zuckersäure-di- α -phenyläthylaminsalzes.* Man erhitzt, wie oben beschrieben, auf 170—180°, bis etwas Wasser überdestilliert. Dann schließt man die Apparatur an ein Vakuum von 0,7 Torr, wobei weitere Destillation erfolgt. Im oberen Teil des Kühlers kondensiert sich eine weiße feste Substanz, welche nach Waschen mit Alkohol und Äther einen Schmp. von 61—63° zeigt. Die Substanz, die in 20proz. Ausb. gewonnen werden kann, ist löslich in Alkohol, nicht löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform, Äther und Wasser.



c) *Destillation des Zuckersäure-di-phenylhydrazids.* Es wurde wieder die oben erwähnte Apparatur benützt, jedoch war hier das Kühlrohr rechtwinkelig abgelenkt. Man erhitzt auf 220°, wobei ein Destillat übergeht, von dem der größte Teil flüssig ist, bis auf einen kleinen Teil, der sich wieder im oberen

Teil des Kühlrohres niederschlägt. Der Destillationsrückstand ist sehr groß, ca. 30—40 %.

Das flüssige Destillat wurde in Äther mit Aktivkohle behandelt. Ein Teil des Destillates, der in Äther unlöslich war, konnte als Wasser identifiziert werden.

Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert; der Rückstand konnte einwandfrei als Anilin bestimmt werden.

Die weiße Substanz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie sublimiert bei 120°, ist löslich in Wasser und ergab bei der Analyse: C 14,7, H 6,4, N 16,7 %.

Aus diesen Werten geht hervor, daß vermutlich NH_4HCO_3 vorliegt (ber.: C 15,19, H 6,38, N 17,72).

Erwähnenswert ist noch, daß bei der trockenen Destillation auch Ammoniak gebildet wurde.

Die Reaktion von o-Chinolacetaten mit Allylmagnesiumbromid

Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole, 11. Mitt.:¹

Von

F. Wessely und J. Leitich

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen über die Reaktion von Mg-organischen Verbindungen mit o-Chinolacetaten interessiert wir uns für das Verhalten dieser Körperklasse gegen Allyl-Mg-Verbindungen. Die Hoffnung, auf diesem Wege gute Ausbeuten an Phenolen des Typs VI, die zu weiteren Umsetzungen verwendet werden sollten, zu erhalten, erfüllte sich allerdings nicht. Der Grund liegt in einer verstärkten 1,2-Addition der Allyl-Grignard-Verbindungen, in deren weiterem Verlauf Kohlenwasserstoffe (Typ II und III), Diole (Typ IV) und durch Umlagerungsreaktionen auch isomere Phenole vom Typ V und VII entstehen. Es werden die vermutlichen Bildungsmechanismen diskutiert.

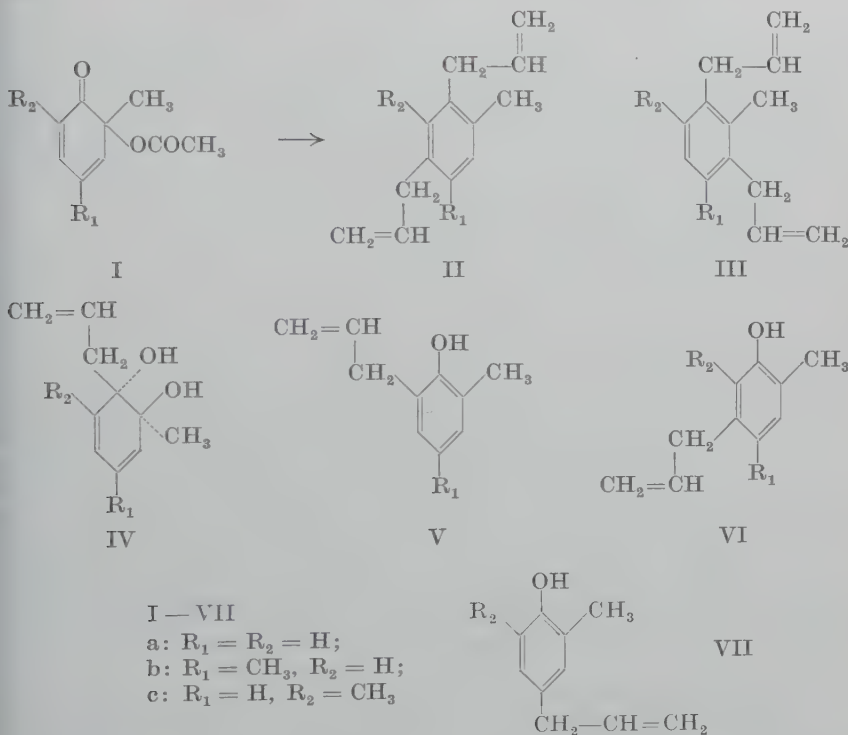
Durch die Reaktion von Alkyl- und Phenyl-Grignardreagentien mit o-Chinolacetaten (Ia, b, c) gelangt man, wie in früheren Arbeiten mitgeteilt wurde², in der Hauptsache zu einheitlichen m-substituierten Phenolen, während nur kleinere Mengen nichtphenolischer Nebenprodukte auftreten. Nachdem bereits die Alkynyl-Metall-Verbindungen^{1, 3} etwas anders reagiert hatten, beobachteten wir nunmehr mit Allyl-magnesiumbromid die Bildung von zweifach allylsubstituierten

¹ 10. Mitt.: F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrman, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959).

² F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952); F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. **84**, 124 (1953); O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956); G. Kainz, O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Microchim. Acta **3—4**, 241 (1957).

³ F. Wessely und E. Zbiral, Ann. Chem. **605**, 98 (1957).

aromatischen Kohlenwasserstoffen (II, III) in beträchtlicher Menge, daneben das Auftreten eines Gemisches isomerer allylsubstituierter Phenole (V bis VII) an Stelle eines einheitlichen Phenols, und schließlich in verstärktem Maße die Bildung von Cyclohexadien-(3,5)-*trans*-1,2-diolien (IV), die durch eine 1,2-Anlagerung an das Carbonylsystem entstehen:



Phenole, die auf eine 1,6-Addition an das Carbonylsystem zurückgehen, wurden nicht festgestellt. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Die Isolierung von IV, sowie die Auftrennung in eine Kohlenwasserstoff- und eine Phenolfraction ist einfach. Schwierig ist die Trennung der konstant siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion in II und III (sie gelang für analytische Zwecke durch Gas-chromatographie). Nur wenn am Ausgangschinolacetat I die Substituenten an C₂ und C₆ gleich sind, wie es beim 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat I c der Fall ist, werden II und III identisch, der Kohlenwasserstoff wird daher einheitlich und seine Darstellungsmethode präparativ brauchbar sein. Von der Phenolfraction läßt sich V destillativ und gas-chromatographisch abtrennen, die Tren-

Tabelle 1. Ausbeuten an Reaktionsprodukten in % d. Th.

Ausgangsmaterial	II	III	IV	V	VI	VII	Reduktion von I zum Phenol	Rückstände	Diallylmethylcarbinol
Ia	19,6 ^a		9,0 ^d	5,4	19,0	5,3	0	~ 15	23,7
Ia ^b	29,5		4,0			23,8 ^g		~ 20	10,6
Ib	15,2	4,0	1,6 ^e	15,4	9,5	0	0,9	~ 22	14,0
Ic	28,2 ^c		0 ^f	0	5,2	10,4	0	~ 29	13,4

^a Im Gas-chromatogramm des Gemisches von IIa und IIIa lagen die Signale der beiden Komponenten sehr nahe beieinander, so daß das Mengenverhältnis nicht genau abgeschätzt werden konnte. Der Gehalt an IIa im Gemisch ergab sich zwischen 62 und 77%.

^b In diesem Ansatz wurde Ia bei -70°C zu überschüssigem Grignardreagens zugetropft, während in den übrigen Ansätzen Grignardreagens im Überschuß zu Ia bei Zimmertemp. tropfenweise zugefügt wurde.

^c IIc und IIc sind miteinander identisch.

^d Weitere 0,7% d. Th. wurden nach Umlagerung aus der Mutterlauge isoliert.

^e Weitere 1,1% d. Th. wurden nach Umlagerung aus der Mutterlauge isoliert.

^f IVc konnte nicht in Substanz isoliert werden, doch ließen sich aus der Lösung nach Säurebehandlung 6,0% d. Th. umgelagertes Produkt abtrennen.

^g Va, VIa und VIIa zusammen.

nung des Gemisches der Phenole VI und VII, deren Siedepunkte sich kaum unterscheiden, ist wiederum schwierig. Unsere Umsetzung ist somit zum Unterschied von der mit anderen Grignard-Verbindungen von nur bedingtem Nutzen zur Synthese von m-substituierten Phenolen, die auch in schlechteren Ausbeuten gebildet werden, wie schon vor uns *Fahrni*, *Habich* und *Schmid*⁴ bei der Darstellung des Allylmesitols aus 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat und Allylmagnesiumbromid gefunden hatten. Zum Vergleich führten wir die Umsetzung von Ia mit n-Propylmagnesiumbromid durch und erhielten in der erwarteten Weise 60% d. Th. einheitliches, VI entsprechendes Phenol (VIII), 0,42% d. Th. IV entsprechendes Cyclohexadiendiol (IX), etwa 9% d. Th. weitere neutrale Produkte sowie etwa 1% Rückstände.

Bemerkenswert ist, daß sich die Kohlenwasserstoff-Fraktion ohne vorherige Hydrolyse direkt aus dem Reaktionsgemisch zum Teil destillativ abtrennen läßt, wenn Temperaturen über 120°C (bei a und b) angewandt werden. Hier scheint es sich um eine thermische Reaktion zu handeln; der Kohlenwasserstoff liegt im Reaktionsgemisch selbst noch nicht vor.

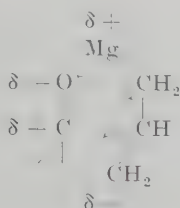
Über den Chemismus der Reaktion

Allgemein müssen für die Besonderheiten der Gesamtreaktion die Besonderheiten der Allylgruppe verantwortlich gemacht werden:

1. Die bevorzugte 1,2-Addition von Allylmagnesiumhalogeniden an konjugierte Carbonylsysteme⁵ auf Grund ihrer Möglichkeit zur Ausbildung günstiger Übergangszustände:

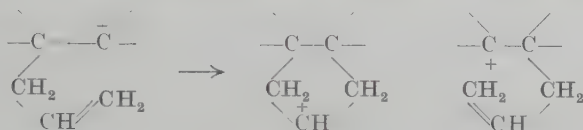
⁴ *P. Fahrni, A. Habich und H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 448 (1960).

⁵ *J. Munch-Petersen, P. Möller-Jørgensen und S. Refn*, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1955 (1959), und dort zitierte Literatur.

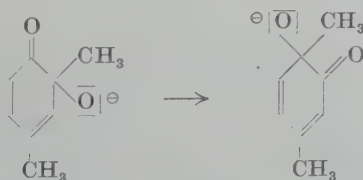


2. Die offenbar raschere Reaktion von Allylmagnesiumbromid gegenüber Carbonylverbindungen, verglichen mit anderen Grignard-Verbindungen (s. u.).

3. Die besonders leichte Wanderung der Allylgruppe bei thermischen⁶ und kationischen⁴ Umlagerungen, u. U. nach folgendem Mechanismus:



Faktor 1 erklärt die gegenüber anderen Alkyl- bzw. Aryl-metallorganischen Reagentien z. T. wesentlich erhöhten Ausbeuten an IV. Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß dieser Körper durch eine primäre 1,2-Addition an die C=O-Gruppe des Kerns entsteht, gefolgt von der Addition an die Estergruppe und deren Abspaltung. Wäre die Reihenfolge umgekehrt, so wäre zu erwarten, daß sich das dabei intermediär bildende Anion des o-Chinols entsprechend den mit solchen Verbindungen gemachten Erfahrungen⁷ sofort in die stabilere, d. i. die in β oder δ zur C=O-Gruppe methyldsubstituierte Form umlagert:



was eine veränderte Stellung der einen Methylgruppe im Endprodukt zur Folge haben würde.

Faktor 2 gibt sich in der hohen Ausbeute an Diallylmethylcarbinol zu erkennen, die darauf zurückzuführen ist, daß die Addition an die Estergruppe relativ rasch im Vergleich zur konkurrierenden Acetat-Abspaltung aus den Zwischenzuständen X, XI vor sich geht. Mit anderen Grignard-

⁶ D. Y. Curtin und R. J. Crawford, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3156 (1957).

⁷ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

Reagentien werden hingegen im besten Falle nur geringe Mengen an entsprechenden Carbinolen gebildet. Mg-Acetat reagiert, wie festgestellt wurde, nur bis zur Stufe des Ketons mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid.

Faktor 3 kann für das Auftreten der isomeren Phenole verantwortlich gemacht werden. Daß die Phenole V und VII erst im Verlaufe der Aufarbeitung aus IV entstehen, wurde durch entsprechende Aufarbeitungsmethoden (Zersetzung des Reaktionsgemisches durch NH_4Cl , Gegenstrom-Laugeextraktion der Phenole), in welchen das Diol IV keinerlei umlagern den Bedingungen ausgesetzt wird, und wobei trotzdem das Phenolgemisch erhalten wird, ausgeschlossen.

Allgemein kann man sich die Vorgänge durch das auf S. 1009 abgebildete Reaktionsschema erklären (am Beispiel des Falles a: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$):

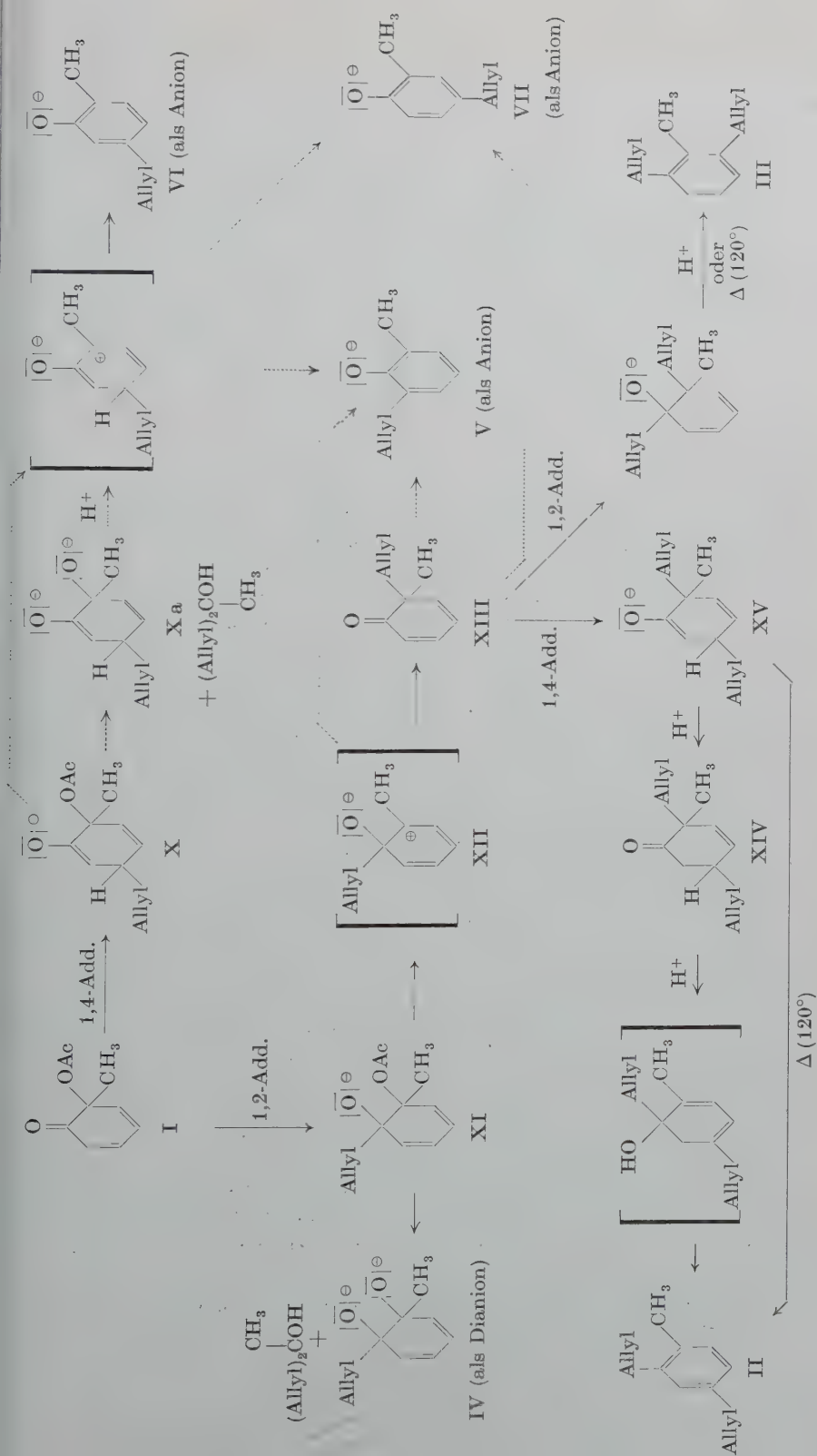
(Führen in diesem Schema mehrere Wege zu einem Produkt, so ist nicht entschieden, welcher die Hauptreaktion darstellt. Die Pfeile sind dann punktiert.)

Entsprechend diesem Schema spielen sowohl 1,2-Addition als auch 1,4-Addition an das Chinolacetat I wie auch an das intermediär auftretende Cyclohexadienon XIII eine Rolle, wobei 1,4-Addition an I für die Bildung des Phenols VI (über das Zwischenprodukt X) verantwortlich ist, 1,2-Addition an I für das Entstehen des Diols IV und der Kohlenwasserstoff-Fraktion (über das Zwischenprodukt XI, welches über das Zwischenprodukt XIII zur Kohlenwasserstoff-Fraktion führt). Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs II erklärt sich durch 1,4-Addition von weiterem Allylmagnesiumbromid an XIII, die von III durch 1,2-Addition an XIII. Für die Bildung von III wäre auch ein Mechanismus mit einer 1,6-Addition an XIII denkbar, doch geben wir diesem wegen der Seltenheit einer derartigen Addition in der Cyclohexadienon-reihe nicht den Vorzug.

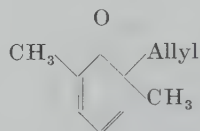
Der Mechanismus für die Entstehung des Phenols VI ergibt sich folgendermaßen: Die Bildung von VI über XII und somit über eine 1,2-Addition an I ist unwahrscheinlich, da die saure Umlagerung von IV a auch über XII verlaufen muß, jedoch zu V a und VII a und höchstens in kleinen Mengen zu VI a führt⁸. Es ist daher für die Entstehung von VI eine 1,4-Anlagerung an das Carbonylsystem des Chinolacetates, wie bei den übrigen Grignardreagentien, anzunehmen, was bemerkenswert ist, da eine derartige Anlagerung von Allylmagnesiumbromid vor unserer Untersuchung unseres Wissens einzig im Falle der Addition an Crotonaldehyd als spurenweise Nebenreaktion, ansonsten in keinem Falle⁹ bekanntgeworden ist.

⁸ J. Leitich, Mh. Chem. **92**, im Druck (1961).

⁹ Unter Zugrundelegung von Kharasch & Reinmuth: „Grignard Reactions of nonmetallic substances“, Prentice-Hall Inc., 1954.



Wir nehmen an, daß sich die Kohlenwasserstoffe II und III über das intermediäre Cyclohexadienon XIII bilden. Zwar gelang es nicht, XIII aus einer Umsetzung von I a mit Allylmagnesiumbromid im molaren Verhältnis zu isolieren, da hierbei nur Ausgangsmaterial und Endprodukte erhalten wurden. Doch führte die Einwirkung eines Überschusses an Allylmagnesiumbromid auf das 2,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on:



(hergestellt nach *D. Y. Curtin* und *R. J. Crawford*⁶⁾) zur Isolierung von 58% d. Th. an nur schwach verunreinigtem II c. Dieser Kohlenwasserstoff ließ sich auch z. T. direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren, wie dies bei der Umsetzung mit dem Chinolacetat der Fall ist. Entsprechend diesem Schema sollte auch das Keton XIV bzw. sein Enolat XV intermediär auftreten. Tatsächlich zeigt der rohe, aus Chinolacetat I a oder I b gewonnene Kohlenwasserstoff nach der Abtrennung von IV und der Phenolfraction im U-Rot die Gegenwart eines nichtkonjugierten Ketons, für welches nur die Formel XIV oder die von ketisiertem X a plausibel ist. Nach dem Schütteln mit wäßriger Mineralsäure verschwindet dann diese Bande im Spektrum. Die Bildung von XIV über XIII wäre analog der Bildung des 2,5-Diäthyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(1) aus 2,4,6-Trimethyl-ochinolacetat und Äthylmagnesiumbromid¹⁰.

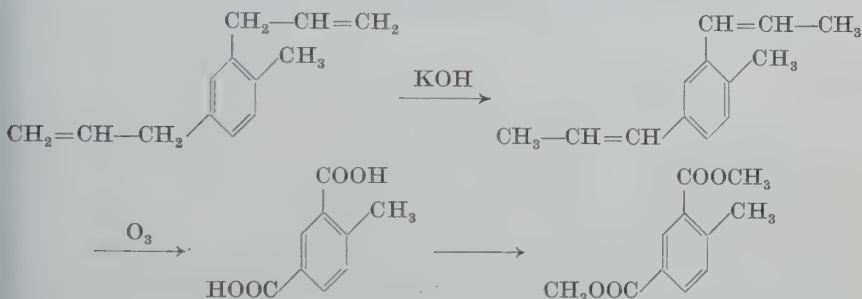
Daß sich aus dem Übergangszustand XII das Dienon XIII bildet, haben wir bei anderer Gelegenheit — im Fall der sauer katalysierten Umlagerung von IV — bestätigt gefunden. Wir konnten nämlich nach vorzeitigem Abbruch der Reaktion von IV b mit verdünnter H₂SO₄ neben den phenolischen Endprodukten (in der Hauptsache 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenol) das 4,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on isolieren, welches bei weiterer Säurebehandlung in die phenolischen Endprodukte übergeht.

Zur Konstitutionsermittlung der Produkte:

Gemisch II a + III a: Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Toluols; die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen ging aus

¹⁰ *F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek, Mh. Chem.* **86**, 831 (1955).

dem U-Rot-Befund hervor. Aus dem Gemisch erhielten wir nach Verlagerung der Doppelbindungen mittels alkohol. KOH, Ozonolyse und nachfolgender Peressigsäurebehandlung durch Umkristallisieren des dabei entstandenen Produkts eine Säure, die nach ihrem hohen Schmelzpunkt nur mehr Methylterephthalsäure oder 4-Methylisophthalsäure sein konnte. Ihr Dimethylester erwies sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Dimethylester der letzteren¹¹ und gab eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Dimethylester der ersteren¹¹, wodurch das Vorliegen von II a im Kohlenwasserstoff bewiesen wurde:

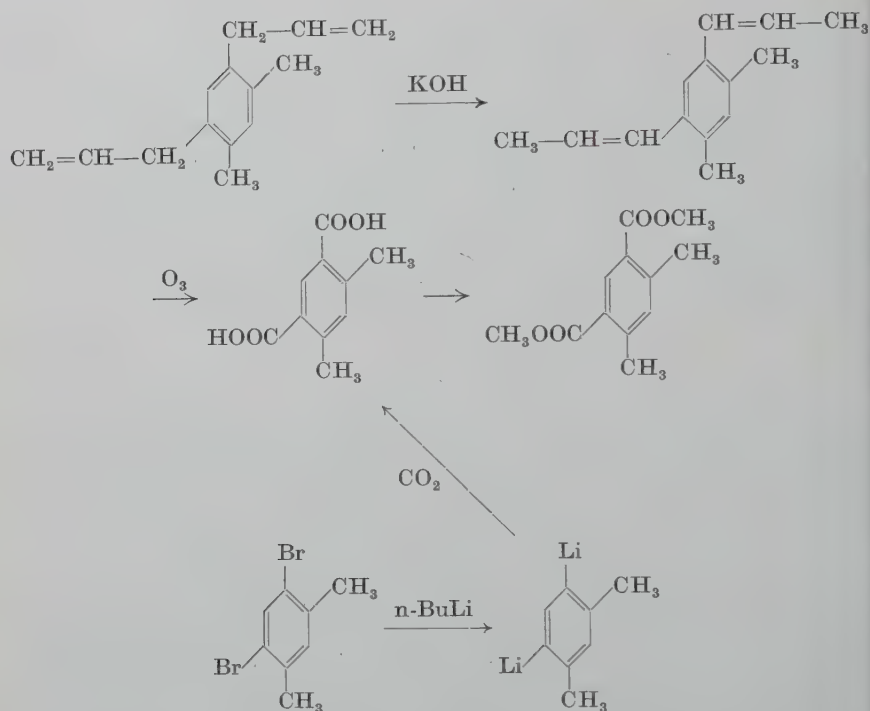


In Übereinstimmung damit zeigt das U-Rot-Spektrum die Gegenwart eines 1,2,4-trisubstituierten Benzols an. Aus dem Gas-chromatogramm des Kohlenwasserstoffs ist jedoch daneben die Gegenwart eines weiteren Isomeren ersichtlich, dem wir in Analogie zu III b die Struktur III a zuerkennen.

Gemisch II b + III b: Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Xylols, die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen ging aus dem U-Rot-Befund hervor. Aus dem Gemisch erhielten wir analog zu II a + III a nach Verlagerung der Doppelbindungen mittels alkohol. KOH, Ozonolyse und nachfolgender Peressigsäurebehandlung durch Umkristallisieren des dabei entstandenen Produkts eine Säure, die kein Anhydrid bildete und deren Dimethylester sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch erwies mit dem Dimethylester der 4,6-Dimethylisophthalsäure (dargestellt durch Umsetzen von 4,6-Dibrom-1,3-dimethylbenzol mit Butyl-Li und nachfolgende Carbonisierung) und eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Dimethylester der 2,6-Dimethylterephthalsäure¹² ergab. Dies beweist das Vorliegen von II b im Kohlenwasserstoff:

¹¹ W. H. Bentley und W. H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **71**, 157 (1897).

¹² R. W. Hufford und W. A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 928 (1921).

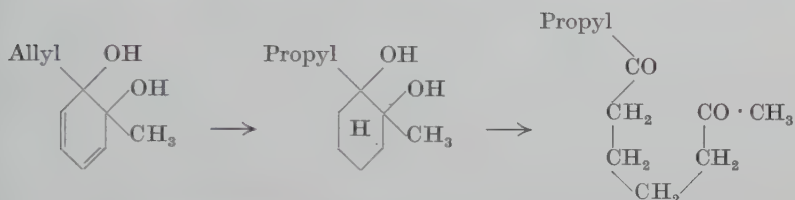


Damit steht der U-Rot-Befund im Einklang, der als Hauptmenge im Kohlenwasserstoff ein 1,2,4,5-tetrasubstituiertes Benzol wahrscheinlich macht. Daneben tritt aber eine Bande auf, die einen 1,2,3,4-tetrasubstituierten Aromaten anzeigt. Dieser Verbindung kann nur die Struktur III b (= II c = III c) zukommen, wenn angenommen wird, daß keine Wanderung von Methylgruppen stattgefunden hat. Ein Vergleich der U-Rot-Spektren von II b + III b und von II c steht damit im Einklang. Das Gas-chromatogramm von II b + III b zeigt ebenfalls neben einem Hauptsignal ein weiteres, welches sich als identisch mit dem von II c erweist. Eine Abschätzung des Mengenverhältnisses durch Ausmessen der Signalfächen ergibt das Vorliegen von 72,5% II b und von 19,2% III b. Ein drittes, schwaches Signal (8,3%) wurde nicht identifiziert.

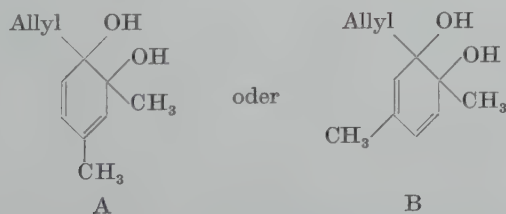
II c (= III c): Elementaranalyse und katalyt. Hydrierung mit Pd/C ergaben die Bruttoformel eines zweifach allylsubstituierten Xylols, die Endständigkeit der olefinischen Doppelbindungen geht aus dem U-Rot-Spektrum hervor. Dieses zeigt ferner das Vorliegen eines 1,2,3,4-tetrasubstituierten Benzols, dem unter der Annahme, daß keine Wanderung von Methylgruppen stattgefunden hat, sowie in Analogie zu II a und II b,

die Struktur II c zukommen muß. Das Gas-chromatogramm weist ein einziges Signal auf.

IV a: Elementaranalyse führt zur Formel $C_{10}H_{14}O_2$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C zeigt das Vorliegen von 3 olefinischen Doppelbindungen an. *Criegee*-Spaltung des hydrierten Produkts ergibt einen Verbrauch von 1 Mol Bleitetraacetat, wodurch die Formulierung IV a gegeben ist; die trans-Ständigkeit der Hydroxylgruppen geht aus dem U-Rot-Befund hervor. Mit der angegebenen Konstitution stimmt überein, daß das Di-semicarbazon des durch die genannte *Criegee*-Spaltung erhaltenen ketonischen Materials mit dem Di-semicarbazon von authent. Decandion-(2, 7)¹³ in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Identität zeigt.

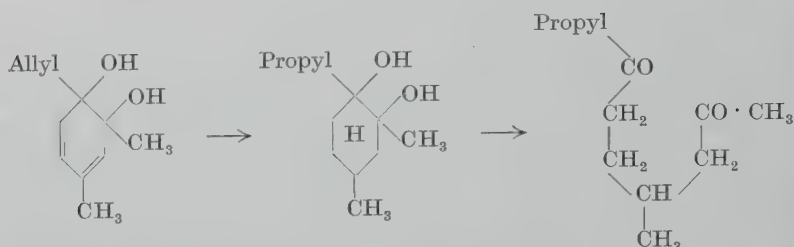


IV b: Elementaranalyse führte zur Formel $C_{11}H_{16}O_2$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C zeigt das Vorliegen von 3 olefinischen Doppelbindungen an. *Criegee*-Spaltung des hydrierten Produkts ergab einen Verbrauch von 1 Mol Bleitetraacetat, wodurch die Formulierung eines Dimethyl-allylcyclohexadiendiols-(1,2) gegeben war; die Abwesenheit einer Carbonylgruppe und die trans-Ständigkeit der Hydroxylgruppen ging aus dem U-Rot-Befund hervor. Nun war noch die Stellung einer Methylgruppe unsicher; es war mit zwei Möglichkeiten zu rechnen (siehe Kapitel „Über den Chemismus“, Absatz 2):

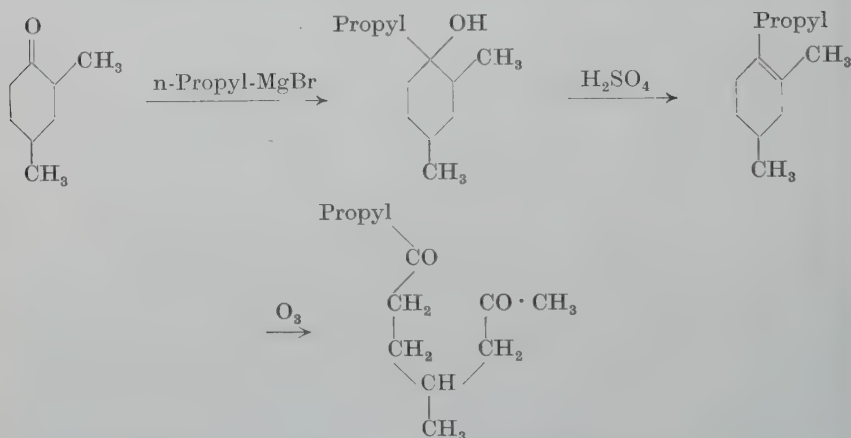


Da das Di-semicarbazon des durch die genannte *Criegee*-Spaltung erhaltenen ketonischen Produkts den gleichen Schmelzpunkt ($159-160,5^\circ$) aufwies wie das Di-semicarbazon von synthet. erhaltenem 4-Methyl-decandion-(2,7) (Schmp. $160,5-161^\circ$), während das Di-semicarbazon von synthet. erhaltenem 5-Methyl-decandion-(2,7) bei $171-173^\circ$ schmolz, ergibt sich für unsere Verbindung die Struktur A.

¹³ R. L. Huang, J. Chem. Soc. [London] 1957, 2528.



Das 4-Methyl-decandion-(2,7) wurde auf folgendem Weg synthetisiert:



Das 5-Methyl-decandion-(2,7) stellten wir analog nach *R. L. Huang*¹³ aus Hexen-(1)-on-(5) und Butyraldehyd mit Benzoylperoxyd dar.

IV c: Konnte bei der Aufarbeitung nicht in Substanz kristallisiert erhalten werden. Seine Gegenwart im Gemisch gab sich nach Schütteln des phenolfreien Gemisches mit Mineralsäure durch die Bildung von 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol¹⁴ zu erkennen. *IV a* und *IV b* werden durch Säuren analog umgelagert⁸.

*V a*¹⁵, *b*¹⁶: Wurden in den entsprechenden Phenolgemischen gaschromatographisch nachgewiesen und bestimmt, *V a* zudem als Phenylurethan isoliert und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem authent. Präparat¹⁵ identifiziert.

Gemisch VI a + VII a (Phenolfraktion mit Sdp.: 110—111,5° aus der Umsetzung von *I a* mit Allylmagnesiumbromid): Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, katalyt. Hydrierung mit Pd/C die Auf-

¹⁴ *D. S. Tarbell und J. F. Kincaid*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 728 (1940).

¹⁵ *L. Claisen und O. Eisleb*, Ann. Chem. **401**, 56 (1914).

¹⁶ *L. Claisen und E. Tietze*, Ann. Chem. **449**, 87 (1926).

nahme von 1 Mol H_2 . Gas-chromatographie zeigt Abwesenheit von Va sowie von o-Kresol. Das Phenylurethan des hydrierten Produktes schmilzt uneinheitlich bis 96° mit Eutektikum bei 89° (Gemisch XVI); durch Umkristallisieren läßt sich daraus das 2-Methyl-5-propyl-phenyl-phenylurethan, identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem Präparat sicherer Konstitution (erhalten aus Ia mit Propylmagnesiumbromid, siehe Exper. Teil), isolieren. Die Schmelzpunktskurve der Phenylurethane von 2-Methyl-5-propyl-phenol (Schmp.: $105-106^\circ$) und von 2-Methyl-4-propyl-phenol¹⁷ (Schmp.: $138-139^\circ$) wurde ermittelt; sie zeigt dasselbe Eutektikum bei 89° wie XVI. Es ergab sich auch keine Veränderung dieser eutekt. Temperatur durch Beimischen von 2-Methyl-4-propyl-phenyl-phenylurethan zu XVI: Schmp.: $89-130^\circ$. Somit muß diese Phenolfraktion, deren U-Rot-Spektrum die Abwesenheit von 1,2,3- und Gegenwart von 1,2,4-trisubstituierten Aromaten sowie von Vinylgruppen zeigt, ein Gemisch von VI a und VII a sein. Das Mengenverhältnis wurde aus der Schmelzpunktskurve der authent. Präparate ermittelt.

VI b (Phenolfraktion mit Sdp.: 129° aus der Umsetzung von I b mit Allylmagnesiumbromid): Die Elementaranalyse der Phenoxyessigsäure stimmt für ein Dimethylallylphenol, katalyt. Hydrierung des Phenols mit Pd/C ergibt einen Verbrauch von 1 Mol H_2 . Gas-chromatographie zeigt weitgehend Einheitlichkeit und Abwesenheit von 2,4-Dimethyl-6-allylphenol¹⁶. Das U-Rot-Spektrum zeigt einen 1,2,4,5-tetrasubstituierten Aromaten an, wodurch die Formel VI b bewiesen wird.

Gemisch VI c + VII c: Katalyt. Hydrierung des Phenylurethans mit Pd/C spricht für ein Dimethylallylphenol (Aufnahme von 1 Mol H_2). Das hydrierte Phenylurethan schmilzt uneinheitlich, durch Umkristallisieren läßt sich das Urethan von 2,6-Dimethyl-4-propylphenol, identifiziert durch Mischschmelzpunkt mit einem eindeutig synthetisierten Präparat, daraus isolieren. Dies beweist das Vorliegen von VII c, für den Rest bleibt nur die Formel VI c übrig. Das Mengenverhältnis wurde aus der Schmelzkurve eindeutig dargestellter Präparate bestimmt.

Experimenteller Teil*

Allgemeines

Ausgangsmaterialien: Die für die Umsetzungen benötigten o-Chinolacetate wurden nach der Methode von F. Wessely und Mitarb.¹⁸ durch Einwirkung von Bleitetraacetat auf die entsprechenden Phenole dargestellt.

¹⁷ K. v. Auwers und E. Janssen, Ann. Chem. **483**, 44 (1930).

¹⁸ F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950); W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

* Das ausführliche experimentelle Material findet sich in der Diss. von J. Leitich, Univ. Wien, 1961.

Ausbeutebestimmungen (halbquantitativ zu werten): Im Falle der Komponenten IV und des Diallylmethylcarbinols durch Auswägen der isolierten Produkte bzw. nach Umlagerung von nicht isolierbaren Anteilen von IV durch Isolieren und Auswägen der dabei gebildeten Phenole. Im Falle der Komponenten V, VI, VII und des Reduktionsproduktes durch Auswägen der isolierten Gesamtphenolfraktion, welche danach weiteren Analysenverfahren unterzogen wurde. Diese bestanden in Gas-chromatographie, wobei die Menge an V und an Reduktionsprodukt durch Ausmessung der Signalfächen abgeschätzt werden konnte, während VI und VII ein gemeinsames Signal bildeten. Nach destillativer Abtrennung der anderen Komponenten von VI und VII zeigte das Gemisch dieser beiden Substanzen einen konstanten Siedepunkt, sodaß anzunehmen war, daß sich ihr Mengenverhältnis durch die Destillation kaum geändert hatte. Aus dieser gereinigten Fraktion wurde das rohe Phenylurethan dargestellt, aushydriert, und das Mengenverhältnis von VI und VII aus der Mischschmelzkurve zweier authentischer Urethane ermittelt. Bei Wegfallen einzelner Komponenten des Phenolgemisches (bei b, c) war der Gang entsprechend vereinfacht.

Im Falle der Komponenten II und III durch Auswägen der isolierten Kohlenwasserstoff-Fraktion, gefolgt von Gas-chromatographie und Bestimmung des Mengenverhältnisses der Komponenten durch Ausmessen der Signalfächen.

Gas-chromatogramme: Wir bedienen uns eines VPC-Apparates Mk. II. der Firma Griffin & George, Ltd. Die Gas-chromatographie der Phenole wurde über eine 180 cm lange Säule von 8 mm Weite, mit Sterchamol-Füllung (bezogen durch „Sterchamol-Werk“, Wülfrath, Deutschland), die wir mit 20 Gew% Silicone-DC-Hochvakuumfett imprägniert hatten, bei 200°C durchgeführt. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/Stde. verwendet. Nach 20 Min. war die Elution stets beendet. Für die Kohlenwasserstoffe verwendeten wir eine 300 cm lange Säule von 6 mm Weite, gefüllt mit Sterchamol, welches mit 30 Gew% an Dinonylphthalat + Dinitrodiphenylsäure-diheptylester (Isomerengemisch, erhalten durch Nitrieren von Diphenylsäure) 1:1 imprägniert war. Mit einem Stickstoffstrom von 1 l/Stde. bei 200°C war die Elution nach 60 Min. stets beendet.

Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroschmelzpunktapparat bestimmt und sind unkorrigiert.

Destillationen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 11 Torr, wenn die Temperaturen den Vermerk „Bad“ tragen, im Kugelrohr, ansonsten im Widmerkölbchen durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen entsprechend Bad- bzw. Kopf-Temperaturen.

Darstellung von Allylmagnesiumbromid-Lösungen: Reagentien: absol. Äther, die für eine molare äther. Lösung berechnete Menge Allylbromid, pro Mol Allylbromid 1,5 Mole Magnesiumspäne. Das Mg wird in Äther unter H₂O-Ausschluß gerührt, ein kleiner J₂-Kristall zugefügt, 20% des Allylbromids unter Fließwasserkühlung zufließen und der Rest zutropfen gelassen. Die Reaktion startet innerhalb einer Minute. Die fertige Lösung ist meist klar braunschwarz von kolloidalem Metall, welches sich nach einigen Tagen absetzt. Wir verwendeten nur im Falle der Umsetzung mit 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat eine frische, dunkle, ansonsten abgestandene bzw. farblose Lösungen. Ausb., bestimmt durch Versetzen mit Säureüberschuß und Rücktitration gegen Methylorange: 70—77% d. Th.

Einwirkung auf o-Chinolacetate: Die o-Chinolacetate werden in absol. Äther gelöst, unter H_2O -Ausschluß und Rührung wird bei Zimmertemp. die 4fache Menge Allylmagnesiumbromid zugetropft. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der gegen Ende klebrig zusammenbackt. Nach Beendigung ergibt das Reaktionsgemisch einen positiven *Gilman*-Test. Es wird vorsichtig mit einer wäßrigen NH_4Cl -Lösung zersetzt, die äther. Schicht abgetrennt, die wäßrige noch einmal ausgeäthert und dann verworfen. Die vereinigten Ätherschichten werden mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Die Weiterverarbeitung wird unter den speziellen Fällen beschrieben.

Darstellung der Phenylurethane: 0,25 ml Phenol werden mit 0,20 ml Phenylisocyanat und einem Tropfen Pyridin 1 Stde. am Wasserbad erwärmt. Das Produkt wird mit 20 ml mittelsiedendem Petroläther heiß digeriert, heiß filtriert, das Filtrat eventuell eingeeengt und in der Kälte angerieben. Die erhaltenen Kristalle werden aus mittelsiedendem Petroläther umgelöst.

Spezielles

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat (Ia): Eingesetzt wurden 31,8 g Chinolacetat. Die äther. Lösung des Reaktionsproduktes (100 ml) wurde nach dem Gegenstromprinzip mit 100 ml-Portionen 10proz. KOH gegen drei weitere 100 ml-Portionen Äther extrahiert. Danach ergaben die vereinigten Ätherschichten die Neutralfraktion, die vereinigten Alkaliextrakte nach Ansäuern und Ausäthern die Phenolfraction. (Bei Arbeiten mit Extraktion ohne Gegenstrom sank die Ausb. an IVa auf 1,5 bis 5% d. Th.)

Die Neutralfraktion wurde durch Kugelrohrdestillation bei 11 Torr in zwei etwa gleich große Fraktionen zerlegt. Die zweite wurde mit der 3- bis 5fachen Menge mittelsiedenden Petroläthers versetzt; nach Stehen in Kältemischung saugten wir IVa ab: 2,7 g, Nadeln vom Schmp.: 107,5—108,5° (aus Petroläther).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 71,88, H 8,15.

Die Reste der Neutralfraktion wurden vereinigt und nach Entfernung des Petroläthers im *Widmerköl*bchen bei 11 Torr destilliert. Wir erhielten:

5,5 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 54—56°, *Brady*-negativ, identifiziert durch Brechungsindex); 0,5 g Zwischenlauf; 6,5 g roher Kohlenwasserstoff (Sdp.: 102—106°/11 mm). Dieser wurde zwecks Entfernung von Resten IVa mit dem gleichen Vol. wäßriger Mineralsäure geschüttelt, danach mit 10proz. KOH bis zur Entfernung aller Phenole extrahiert (Isolierung von 0,2 g phenol. Produkt) und nochmals destilliert: reine Kohlenwasserstoff-Fraktion (IIa + IIIa): 1,8 g (Sdp.: 102—104,5°/11 mm, n_D^{22} : 1,5230), 4,3 g (Sdp.: 104,5 bis 106°/11 mm, n_D^{22} : 1,5232).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$. Ber. C 90,64, H 9,36. Gef. C 90,51, H 9,51.

Die Phenolfraction wurde destilliert (11 Torr):

1,6 g (Sdp.: 92—103°, Gas-chr.: besteht zu 61% aus Va, ansonsten aus VIa + VIIa); 3,7 g (Sdp.: 103—110°, Gas-chr.: besteht zu 18% aus Va, ansonsten aus VIa + VIIa); 3,9 g (Sdp.: 110—111,5°, Gas-chr.: Gemisch nur aus VIa + VIIa).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 81,09, H 8,38.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (Ib): Eingesetzt wurden 31,2 g Chinolacetat. Wir bedienten uns analog zum vorher beschriebenen Ansatz der Gegenstromextraktion mit 10proz. KOH zwecks Auftrennung in eine neutrale und eine saure Fraktion. Nach der Kugelrohrdestillation der Neutralfraktion trennten wir 0,5 g IVb analog wie IVa ab: Nadeln, Schmp.: 110—111,5° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{16}O_2$ (IVb). Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,55, H 8,78.

Die verbliebenen neutralen Produkte wurden vereinigt und destilliert: 3,05 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 54—56°/11 mm); 1,15 g Zwischenlauf; 13,1 g Roh-Kohlenwasserstoff (Sdp.: 113—130°/11 mm). Dieser ergab nach nochmaligen Extraktionen mit 10proz. KOH noch 4,7 g phenol. Produkt, das zu 81% aus Vb, ansonsten aus VIb (Gas-chrom.) bestand. Schütteln mit Mineralsäure und nochmalige Extraktion ergab schließlich weitere 0,35 g Phenol. Das so gereinigte Produkt destillierten wir:

0,2 g Vorlauf; 3,2 g (Sdp.: 113—117,5°/11 mm, n_D^{25} : 1,5258); 2,9 g (Sdp.: 117,5—118,5°/11 mm, n_D^{25} : 1,5255) reines Kohlenwasserstoffgemisch (IIb + IIIb)

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 89,84, H 9,89.

Die phenol. Fraktion wurde destilliert:

1,0 g (Sdp.: 92—113°/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 26% aus 2,4-Dimethylphenol, zu 61% aus Vb, ansonsten aus VIb); 1,2 g (Sdp.: 113—129°/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 32% aus Vb, ansonsten aus VIb); 1,7 g (Sdp.: 129°/11 mm, n_D^{25} : 1,5419) fast reines VIb. Die daraus bereitete *Phenoxyessigsäure* schmilzt nach Umlösen aus H_2O bei 109—110°.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70,89, H 7,32. Gef. C 71,03, H 7,37.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (Ic): Eingesetzt wurden 5,2 g Chinolacetat. Unterschiede gegenüber 2-Methyl-o-chinolacetat: Die Gegenstromextraktion wurde mit 25 ml-Portionen 10proz. KOH gegen 4mal 25 ml Petroläther durchgeführt, wobei 20 Portionen nötig waren. Es kristallisierte kein IVc aus.

Wir destillierten das Neutralprodukt:

1,0 g Diallylmethylcarbinol (Sdp.: 60—100° [Bad]/11 mm); 2,05 g rohes IIc (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm). Dieses ergab nach Ausschütteln mit 10proz. KOH kein Phenol, jedoch nach der Behandlung mit Mineralsäure war 0,38 g Allyldimethylphenol extrahierbar (umgelagertes IVc). Das so gereinigte Produkt wurde destilliert:

1,05 g (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm, n_D^{24} : 1,5204); 0,45 g (Sdp.: 120 bis 125° [Bad]/11 mm, n_D^{24} : 1,5221).

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 87,23, H 9,71.

Durch Destillation der Phenolfraction erhielten wir:

0,9 g (Sdp.: 110—130° [Bad]/11 mm, Gas-chrom.: besteht zu 33% aus VIc, ansonsten aus VIIc).

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat bei —70°C: Eingesetzt wurden 2,35 g Chinolacetat. Unterschied gegenüber den übrigen Ansätzen: Das Chinolacetat ließen wir bei —70°C unter Rühren zur Grignard-Lösung zutropfen. Analoge Aufarbeitung ergab:

0,10 g Nadeln von Schmp. 107—108° (IVa).

Destillation des restlichen Neutralproduktes (11 Torr):

0,16 g (Sdp.: 60—100° [Bad], n_D^{20} : 1,4891); 0,75 g (Sdp.: 100—120° [Bad], n_D^{20} : 1,5132), entsprechend 0,19 g Dimethylallylcarbinol und 0,72 g IIa + IIIa.

Destillation der Phenolfraction:

0,5 g phenol. Produkt (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm).

Die direkte Isolierung des Kohlenwasserstoffs: 5,3 g 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat brachten wir in üblicher Weise in Reaktion mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid, trennten jedoch dann unter H₂O-Ausschluß die überstehende Ätherlösung von den gebildeten Niederschlägen ab, engten die Lösung ein und destillierten den Rückstand (zähe, glasige Masse) im Kugelrohr:

1,1 g Gemisch IIb + IIIb (Sdp.: 120—150° [Bad]/11 mm, n_D^{22} : 1,5256, Ausb. 19% d. Th.), identifiziert durch das U-Rot-Spektrum.

Ein anderer Ansatz, in welchem versucht wurde, IIb + IIIb statt bei 11 Torr bei 0,01 Torr überzudestillieren, ergab, daß der Kohlenwasserstoff auch bei derart erniedrigtem Druck erst ab 120° Badtemp. destillierte, nachdem bei 95° Badtemp. während 2 Stdn. nur eine sehr geringe Menge flüssiges Produkt übergegangen war.

Aus 7,6 g 2-Methyl-o-chinolacetat erhielten wir in einem analogen Ansatz nur 0,3 g (4% d. Th.) IIa + IIIa (identifiziert durch das U-Rot-Spektrum) bei Sdp. 120—160° [Bad]/11 mm.

Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid auf 2-Methyl-o-chinolacetat: Eingesetzt wurden 3,5 g Ia. Zur absol. äther. Lösung ließen wir unter Rühren 106 ml 1,1 m n-Propylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Eine zu den vorher beschriebenen Ansätzen analoge Aufarbeitung mit Gegenstromextraktion ergab 0,35 g Neutralfraktion und 2,1 g saure Fraktion. Wir destillierten die Neutralfraktion:

0,1 g (Sdp.: 60—100° [Bad]/11 mm); 0,20 g (Sdp.: 100—120° [Bad]/11 mm). Aus diesem Anteil kristallisierten 15 mg 1-Propyl-2-methyl-cyclohexadien-(3,5)-diol-(1,2) IX aus: Nadeln, Schmp.: 121—122° (aus Petroläther).

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71,39, H 9,59. Gef. C 71,52, H 9,35.

Das U-Rot-Spektrum dieser Verbindung zeigt die Gegenwart von —OH und die Abwesenheit von C=O und von cis-Diol-(1,2)-Gruppierungen.

Destillation der sauren Fraktion:

2,0 g 2-Methyl-5-propyl-phenol (das U-Rot-Spektrum zeigt einen 1, 2, 4-trisubstituierten Aromaten an, das Phenylurethan schmilzt bei 104—105°, nach Umlösen aus Petroläther bei 105—106°. Es gibt eine Depression im Gemisch mit authent. 2-Methyl-4-propylphenyl-phenylurethan).

Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (Ic): Zur absol. äther. Lösung von 3,0 g Ic ließen wir unter Rührung 100 ml 0,917 m Propylmagnesiumbromid-Lösung zutropfen. Gegenstromextraktion analog zu den vorher beschriebenen Ansätzen mit 32mal 15 ml 10proz. NaOH gegen 4mal 15 ml Petroläther ergab 1,45 g Neutralfraktion und 1,0 g saure Fraktion. Destillation des Neutralproduktes:

0,65 g (Sdp.: 60—110° [Bad]/11 mm); 0,35 g (Sdp.: 110—120° [Bad]/11 mm). Einer Arbeitshypothese folgend vermuten wir, daß diese Fraktion vornehmlich aus 2,6-Dimethyl-2,5-dipropyl-cyclohexen-(3)-on-(1) neben dem

IV entsprechenden Diol und Dipropylmethylcarbinol besteht; dies läßt sich mit dem U-Rot-Spektrum, der Elementaranalyse und der *Zerewitinoff*-Bestimmung qualitativ und quantitativ zur Übereinstimmung bringen.

Destillation der sauren Fraktion:

0,85 g (Sdp.: 110—130° [Bad]/11 mm) phenol. Produkt, besteht zu 18% aus 2,6-Dimethylphenol, ansonsten aus 3-Propyl-2,6-dimethyl-phenol (Gaschrom.). Das *Phenylurethan* schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther bei 120—124° und ergibt eine starke Depression im Gemisch mit authent. 2,6-Dimethyl-4-propylphenyl-phenylurethan (s. u.).

Darstellung von 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol: 7,25 g 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol¹⁴ hydrierten wir mit Pd/C als Katalysator: Aufnahme von 930 ml H₂ (reduziert auf Normalbedingungen, berechnet für eine Doppelbindung: 1000 ml). Nach Filtration und Abdampfen des Alkohols wurde das Produkt destilliert (Sdp.: 120—130° [Bad]/11 mm): 7 g, Nadeln vom Schmp. 34°. Das *Phenylurethan* schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 156,5—158° (Phasenumwandlung unter Sintererscheinungen bei 117°).

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf Eisessig: 1,15 g Eisessig wurde mit 80 ml 0,67 m Allylmagnesiumbromid-Lösung und zusätzlich 100 ml absol. Äther 15 Min. auf 35° erwärmt. Das Gemisch zeigte danach noch einen stark positiven *Gilman*-Test. Es wurde mit wäßriger NH₄Cl-Lösung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft, der Rückstand destilliert:

0,675 g (Sdp.: 50—80° [Bad]/11 mm), zeigt stark positive Reaktion mit *Brady*-Reagens, n_D^{28} : 1,4379 (Diallylmethylcarbinol: n_D^{28} : 1,4491, Penten-(3)-on-(2): n_D^{20} : 1,4350). Es war somit in der Hauptsache ketonisches Material und höchstens wenig Diallylmethylcarbinol entstanden.

Einwirkung von Allylmagnesiumbromid auf 2,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1): Bei der Darstellung dieses Cyclohexadienons nach *Curtin* und Mitarb.⁶ erhielten wir ein Gemisch aus 60% des gewünschten Ketons und 40% Dimethylphenyl-allyläther (ermittelt durch katalyt. Hydrierung mit Pd/C unmittelbar nach der Destillation). Dieses Gemisch wurde verwendet.

Zu einer absol. äther. Lösung von 10 g Gemisch ließen wir 80 ml 0,6 m Allylmagnesiumbromid-Lösung tropfenweise zufließen. Danach zeigte die Lösung einen stark positiven *Gilman*-Test. Nach Abdampfen des Äthers unter H₂O-Ausschluß erhielten wir durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch bei 95° Badtemp. und 0,001 Torr 4,15 g farblose Flüssigkeit XVII (s. u.).

Der Destillationsrückstand ergab nach Zersetzung mit einer wäßrigen NH₄Cl-Lösung, Aufnahme in Äther und Extraktion mit KOH bis zur Abtrennung aller Phenole und Destillation 3 g farblose Flüssigkeit (Sdp.: 110 bis 140° [Bad]/11 mm), die durch das U-Rot-Spektrum als IIc, verunreinigt mit einem gesätt. Keton, identifiziert wurde (C₁₄H₁₈. Ber. C 90,26, H 9,74. Gef. C 90,15, H 10,00), während aus den KOH-Extrakten nach Ansäuern 2,7 g phenol. Produkt vom Sdp. 110—130° [Bad]/11 mm anfiel, das sich durch katalyt. Hydrierung und den Schmp. des Phenylurethans als etwa 90% reines 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol¹⁴ erwies.

3,7 g XVII erhitzen wir 10 Stdn. lang auf 190°, um den darin enthaltenen Dimethylphenyl-allyläther der *Claisen*-Umlagerung zu unterwerfen. Danach wurde das gebildete Phenol restlos durch KOH-Extraktionen entfernt, die gebliebene Flüssigkeit im Kugelrohr destilliert:

2,1 g (Sdp.: 110—140° [Bad]/11 mm), erweist sich durch Elementaranalyse als IIc:

C₁₄H₁₈. Ber. C 90,26, H 9,74. Ger. C 90,26, H 9,91.

Synthese von 4-Methyl-decandion-(2,7): 9,7 g 2,4-Dimethylcyclohexanon¹⁹ in 50 ml absol. Äther wurden zu 170 ml 0,752 m *n*-Propyl-MgBr in Äther unter Rühren tropfenweise zugefügt. Nach weiterem halbstdg. Rühren war der *Gilman*-Test stark positiv. Nach Zersetzen des Gemisches mit H₂O + 15 g NH₄Cl destillierten wir den Rückstand der Ätherschichte, wobei wir 7,3 g 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexanol-(1) mit konstantem Sdp. 120°/2 mm (*n*_D²⁰: 1,4610, Geruch kolophoniumartig) erhielten, nachdem 3,45 g mit Ausgangsmaterial verunreinigtes Material mit Sdp. 95—120° den Vorlauf gebildet hatten.

5,6 g des so erhaltenen Alkoholes erhitzten wir mit 6 ml 50proz. H₂SO₄ 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Behandlung der dabei erhaltenen organischen Flüssigkeit mit *Girard*-P-Reagens²⁰ zwecks Entfernung von Spuren Keton erhielten wir durch Destillation 3,2 g 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen als eine konstant siedende Flüssigkeit (Sdp.: 73—73,5°/16 mm, *n*_D²⁰: 1,4579). In welchem Verhältnis in diesem Produkt 1-Propyliden-2,4-dimethyl-cyclohexan, 1-Propyl-4,6-dimethyl-cyclohexen-(1) und 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen-(1) vorlagen, konnte a priori nicht gesagt werden, doch war in Analogie zur Bildung von reinem 1,2-Dimethylcyclohexen-(1) aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1) durch H₂O-Abspaltung unter gleichen Bedingungen²¹ das gewünschte 1-Propyl-2,4-dimethyl-cyclohexen-(1) als Hauptmenge zu erwarten. Dies wurde durch die Ozonolyse, bei welcher nur die gewünschte Komponente, deren doppelt gebundene Kohlenstoffatome beide keinen Wasserstoff tragen, zu einem Diketon werden kann, bestätigt:

3,2 g (21 mMol) des erhaltenen Kohlenwasserstoffes lösten wir in 30 ml Essigester und leiteten bei 0—5°C langsam O₃ bekannter Konzentration durch. Das Ende der Reaktion gab sich scharf durch Auftreten von intensivem Ozongeruch der Probelösung und der abströmenden Gase nach der erwarteten Zeit zu erkennen. Die Probe wurde daraufhin mit 15 ml 1,9 m Peressigsäurelösung in Essigsäure²² zwecks sicherer Überführung sämtlicher eventuell entstandener —CHO— in —COOH-Gruppen erwärmt und bis zur Zerstörung sämtlicher Peroxyde sieden gelassen, danach in Äther aufgenommen, mit wäßriger NaHCO₃-Lösung im Überschuß ausgeschüttelt und schließlich, nach Abdampfen des Äthers, destilliert, wobei 1,6 g 4-Methyl-decandion-(2,7) mit konstantem Sdp. (131°/11 mm; *n*_D²⁰: 1,4462, 41% d. Th.) übergingen.

C₁₁H₂₀O₂. Ber. C 71,69, H 10,94. Gef. C 71,74, H 11,29.

Aus den NaHCO₃-Extrakten erhielten wir durch Ansäuern, Extrahieren und Destillation 0,45 g —COOH-hältiges Material von Sdp. 80—110° [Bad]/11 mm (etwa 11% d. Th.), was auf die Gegenwart des isomeren Cyclohexens zurückgehen könnte. Das Auftreten von 2,4-Dimethyl-cyclohexanon im Neutralteil nach der Ozonolyse, welches das exocyclisch ungesättigte Isomere anzeigt hätte, war nicht zu beobachten gewesen.

¹⁹ P. Sabatier und A. Mailhe, C. r. acad. sci. Paris **142**, 554 (1906).

²⁰ Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 7/1, 479.

²¹ O. Wallach, Ann. Chem. **396**, 279 (1912); H. Meerwein, Ann. Chem. **405**, 157 (1914); S. Nametkin und N. Delektorsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 584 (1924).

²² Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 8, 41.

0,6 g 4-Methyl-decandion-(2,7) ergaben nach 1stdg. Erwärmen mit 1,5 g Semicarbazid-HCl und 1,5 g Na-Acetat in 20 ml 50proz. Äthanol das Di-semicarbazon; nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol Schmp.: 160,5—161°.

$C_{13}H_{26}N_6O_2$. Ber. N 28,17. Gef. N 27,72.

Synthese von 5-Methyl-decandion-(2,7) (analog nach ¹³): 8 g 2-Methylhexen-(1)-on-(5)²³ wurden mit 40 g n-Butyraldehyd und 3 g Benzoylperoxyd 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Destillative Entfernung des Aldehyds und Destillation der organischen Schichte nach Ausschütteln mit $NaHCO_3$ -Lösung ergab folgende Fraktionen: 1,6 g (Sdp.: 40—50°/11 mm), 2,45 g (Sdp.: 90—126°/11 mm) und, unter Zurücklassung von 4 g Rückständen, 5,85 g (Sdp.: 126—134°/11 mm). Die letzte Fraktion destillierte schlierenfrei; ihr U-Rot-Spektrum ist im Einklang mit der Formel eines 5-Methyl-decandions-(2,7); n_D^{20} : 1,4475. Das Di-semicarbazon, erhalten durch Erwärmen von 0,3 g Dion mit 1 g Semicarbazid HCl und 1 g Na-Acetat in 10 ml 50proz. Äthanol, schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 173—174°.

$C_{13}H_{26}N_6O_2$. Ber. N 28,17. Gef. N 27,16.

*Darstellung von 4,6-Dimethylisophthalsäure-dimethylester*²⁴ (analog nach ²⁵): 4,6-Dibrom-1,3-dimethylbenzol²⁶ wurde in Äther mit der 4fachen molaren Menge äther. Butyl-Li-Lösung 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Es wurde mit Trockeneis carbonisiert, mit H_2O zersetzt, die angesäuerte wäßrige Schicht bis zum Verschwinden von Kristallen im Destillat mit Wasserdampf destilliert, der im Kolben verbliebene feste weiße Rückstand abgesaugt, aus Eisessig umkristallisiert und mit Methanol/ H_2SO_4 in den Dimethylester übergeführt: Schmp.: 73,5—75° (Lit.: 76°).

Für die Aufnahme und Diskussion der U-Rot-Spektren danken wir Herrn Dr. Ing. J. Derkosch vom hiesigen Institut und seinen Mitarbeitern Dr. W. Kaltenegger, Frau I. Specht und Frä. E. Rieger bestens. Die Mikroanalysen wurden teils von Herrn Doz. Dr. G. Kainz vom Analytischen Institut der Universität Wien und in der Hauptsache von Herrn H. Bieler ausgeführt.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

²³ M. S. Schechter, N. Green und F. B. LaForge, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3167 (1949).

²⁴ E. Schnapauff, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2509 (1886).

²⁵ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

²⁶ K. v. Auwers und F. A. Traun, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3312 (1899).

Die chemische Dehydratation der Alkalidihydrogenphosphate mit Essigsäureanhydrid

Von

František Kašpárek

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olmütz
(Olomouc, ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Juli 1961)

Das Thema dieser Arbeit war die Untersuchung der chemischen Dehydratation der Dihydrogenphosphate der Alkalimetalle mit Essigsäureanhydrid. Die Reaktionsprodukte wurden chromatographisch, röntgenographisch und analytisch identifiziert. Es wurde ein Unterschied zwischen der Dehydratation mit Essigsäureanhydrid und der thermischen Dehydratation gefunden.

Die thermische Dehydratation der Dihydrogenmonophosphate verläuft, wie *Thilo* und *Grunze*¹ zeigten, verschieden je nach der Größe des Ionenradius des Metallions. Die Ionen mit kleinem und mit großem Radius geben eine Mischung linearer Polyphosphate mit verschiedenem Kondensationsgrad. Bei der Dehydratation der Dihydrogenphosphate mit mittelgroßen Kationen (wie z. B. Na, Cu, Al) entstehen cyclische Metaphosphate, resp. eine Mischung von linearen und cyclischen Phosphaten. Die Alkalidihydrogenphosphate — mit Ausnahme des Natriumdihydrogenphosphates — ergeben durch die thermische Dehydratation größtenteils lineare Polyphosphate. Das Natriumdihydrogenphosphat gibt beim Erhitzen über 250° C ein Gemisch von Trimetaphosphat und *Maddrellschem* Salz.

Die Dehydratation durch Essigsäureanhydrid verläuft anders. Im Falle von KH_2PO_4 und NaH_2PO_4 entsteht bei 90° C, wie *Grunze* und

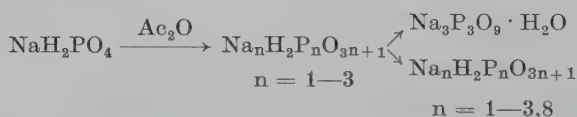
¹ *E. Thilo* und *I. Grunze*, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 209 (1957).

Mitarb.² zeigten, mit Di- und Triphosphation als Zwischenprodukt das entsprechende Trimetaphosphat. Das Essigsäureanhydrid als Dehydratations- und Kondensationsmittel benützten auch *Thilo* und Mitarb.³ bei der Cyclisation von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

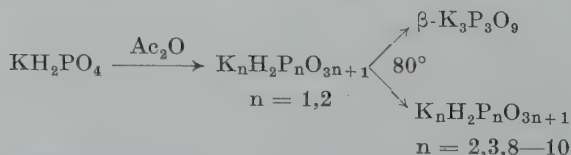
Aufgabe dieser Arbeit war es, den Verlauf der Dehydratation und die Produkte der Dehydratation von Alkalidihydrogenphosphaten zu bestimmen.

Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Ergebnisse von *Grunze* und Mitarb.² verifiziert. Der Dehydratationsprozeß verlief im Falle des Natrium- und Kaliumdihydrogenphosphates in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der oben zitierten Autoren. Die Dehydratationsreaktion von NaH_2PO_4 verläuft in Richtung zum $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist aber in keinem Fall bei Temperaturen bis 80°C quantitativ. Ein Teil des Phosphates bleibt in der Form von Di- und Triphosphat stehen, wie schon *Grunze* und Mitarb. zeigten, es entsteht auch ein gewisses Quantum von Oligophosphat mit dem Kondensationsgrad bis $n = 8$. Diese Oligophosphate fanden wir immer erst beim gleichzeitigen Entstehen von Trimetaphosphat. Das Reaktionsschema können wir so andeuten:



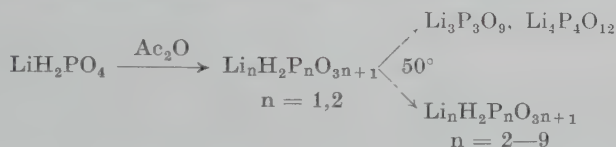
Im Falle der Kaliumsalze waren bei Zimmertemperatur Spuren von Diphosphat erst nach sehr langer Zeit (25–30 Tage) nachzuweisen. Trimetaphosphat wurde in den Dehydratationsprodukten überhaupt nicht gefunden. Die Dehydratation bei 50°C verläuft ebenso, nur daß die Menge des Diphosphates größer ist. Erst bei 80°C fanden wir das Anion des Trimetaphosphats, wenn auch immer Spuren von Di-, Tri- und niedrigen Oligophosphaten. Das Kaliumtrimetaphosphat ist, wie röntgenographisch bestätigt wurde, identisch mit $\beta\text{-K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ². Das Reaktionsschema können wir ähnlich wie bei NaH_2PO_4 so andeuten:



² I. *Grunze*, K. *Dostál* und E. *Thilo*, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 221 (1959); I. *Grunze*, E. *Thilo* und H. *Grunze*, Ber. dtsch. chem. Ges. **93**, 2631 (1960).

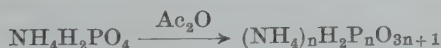
³ E. *Thilo*, I. *Grunze* und H. *Grunze*, Mber. dtsch. Akad. Wiss. **1**, 42 (1959).

Einen etwas anderen Reaktionsverlauf zeigt die Dehydratation von LiH_2PO_4 . Bei Zimmertemperatur entsteht nach längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid (25—30 Tage) nur eine kleine Menge des Diphosphats. Bei der Temperatur von 50°C entsteht Di-, Triphosphat und Trimetaphosphat schon nach eintägiger Einwirkung des Essigsäureanhydrids. Mit der steigenden Reaktionszeit verringert sich deutlich die Menge des Monophosphates und die Mengen der höheren Oligophosphate steigen. Außerdem cyclisiert das Triphosphat zu Trimetaphosphat und das Tetraphosphat zu Tetrametaphosphat. Die Dehydratation bei 80°C verläuft ähnlich, nur etwas schneller. Die Oligophosphate sowie auch die cyclischen Phosphate entstehen schon nach eintägigem Einwirken des Essigsäureanhydrids. Nach 20tägiger Wirkung des Essigsäureanhydrids wurde in der Mischung das Monophosphat nicht mehr nachgewiesen. Das Reaktionsschema können wir so andeuten:



Die cyclischen Phosphate konnten wir nicht näher identifizieren, da sie immer im Gemisch mit niedrigeren Oligophosphaten entstehen, und ihre Isolierung sehr schwierig ist.

Einen interessanten Verlauf zeigt die Dehydratation des $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. In keinem Fall entstehen bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids cyclische Metaphosphate. Der Verlauf der Reaktion ist der gleiche wie im Falle der Dehydratation der H_3PO_4 , wo es auch den oben zitierten Autoren nicht gelungen ist, cyclische Anionen nachzuweisen. Zum Unterschied von H_3PO_4 wurden aber in den Reaktionsprodukten acetylierte Polyphosphatketten nicht nachgewiesen. Es ist aber interessant, daß bei der Dehydratation bei 50° und 80°C eine verhältnismäßig große Menge (30—40%) des schwer löslichen hochmolekularen Ammoniumpolyphosphates entsteht. Die Kondensationsreaktion fängt bei Zimmertemperatur am 20.—25. Tag an, bei höheren Temperaturen praktisch sofort. Den Reaktionsmechanismus können wir so andeuten:



Das hochmolekulare Ammoniumpolyphosphat wurde analytisch, chromatographisch und röntgenographisch identifiziert, im Vergleich mit den Interferenzlinien, die schon früher *Goehring* und *Sambeth*⁴ bestimmten.

Die Rubidium- und Caesiumdihydrogenphosphate verhalten sich bei der Dehydratation mit Essigsäureanhydrid ähnlich wie das Kalium-

⁴ *M. Goehring* und *J. Sambeth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **90**, 232 (1957).

salz. Das Endprodukt der Dehydratation ist immer das Trimetaphosphat und eine kleine Menge Oligophosphat mit der Kettenlänge $n = 8-12$. Die Endprodukte der Dehydratation wurden chromatographisch und analytisch identifiziert. Auf der Abb. 1 sind die Röntgenlinien von $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9$ dargestellt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Dehydratation der Alkalihydrogenphosphate mit Essigsäureanhydrid von der thermischen

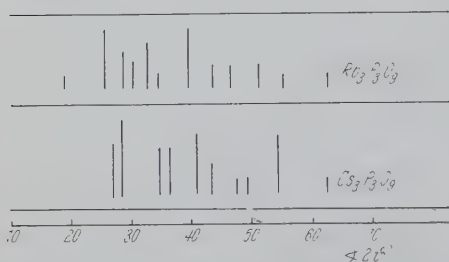


Abb. 1. Debyeogramme der Verbindungen $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Cu- $\text{K}\alpha$ -Strahlung

Dehydratation grundsätzlich verschieden ist. Die Dehydratationsendprodukte der Salze der schwereren Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) sind immer das Trimetaphosphat und ein Gemisch der höheren Oligophosphate ($n = 8-12$). Bei der Dehydratation von LiH_2PO_4 entsteht ein Gemisch von linearen und cyclischen Phosphaten. Die Dehydra-

tation von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ gibt ähnlich wie die thermische Dehydratation nur ein Gemisch der linearen Polyphosphate. Die Zusammensetzung der Dehydratationsprodukte ist von der Temperatur während der Dehydratation wesentlich abhängig. Den eigentlichen Reaktionsmechanismus können wir aus dem zur Zeit vorhandenen experimentellen Material nicht entnehmen.

Experimenteller Teil

Das gut getrocknete wasserfreie Dihydrogenphosphat wurde fein gepulvert und in einem Kolben mit dem Doppelten der ber. Menge Essigsäureanhydrid vermischt. Dann wurde es 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Tage im Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 2^\circ\text{C}$ belassen. Es wurden die Temperaturen 20° , 50° , 80°C und Siedepunkt des Essigsäureanhydrids (bzw. des Gemisches von Essigsäureanhydrid und der entstehenden Essigsäure) benutzt. Beim Siedepunkt wurde das Gemisch mit Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator wurden die Substanzen chromatographisch, im Falle der Entstehung eines reinen chemischen Individuums auch analytisch und röntgenographisch untersucht. Bei der Chromatographie wurde die geläufige in der Literatur beschriebene Methode benützt⁵.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach *Debye-Scherrer* mit Cu- $\text{K}\alpha$ -Strahlung (Ni-gefiltert, 30 kV, 20 mA) durchgeführt. Kameradurchmesser 57,28 mm. Intensitäten in Stufen 1–5 visuell geschätzt.

⁵ H. Grunze und E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955.

Ursachen der Löslichkeit von Siliciumdioxyd in Hexafluorokieselsäure

Von

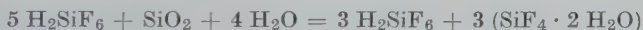
E. Hayek und K. Kleboth

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

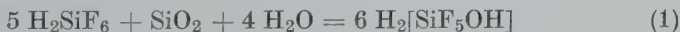
Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

Die Löslichkeit von SiO_2 in H_2SiF_6 -Lösungen ist von deren Acidität abhängig und kann durch starke Säuren bis auf das Si:F-Verhältnis 1:4,5 gesteigert werden. Ursache der Löslichkeit ist nicht die Bildung von Hydroxofluorosilicaten, welche offensichtlich nur als sehr kurzlebige Zwischenstufen auftreten, sondern die Existenz von $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dessen Vorliegen in der Lösung sehr wahrscheinlich ist. Der Sättigungsvorgang ist demnach zu formulieren:



Es ist schon lange bekannt, daß Fluorokieselsäure Siliciumdioxyd zu lösen vermag, wobei das Verhältnis Si:F von 1:6 auf etwa 1:5 ansteigen kann¹. Als Erklärung dieses Vorganges liegt die Bildung von Hydroxofluorosilicationen nahe, z. B. nach



wie sie analog von den Elementen Bor, Aluminium, Phosphor, Arsen usw. bekannt sind. Andererseits wurde kürzlich² die Existenz „hochkieselhaltiger“ Fluorokieselsäure durch Bildung eines Komplexes nach



formuliert, allerdings ohne nähere Erklärung der Struktur dieses Komplexes.

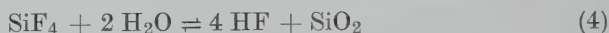
¹ I. Tananaev, J. Allg. Chem. UdSSR. **6**, 1430 (1936).

² S. M. Thomsen, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1960 (1952); Anal. Chem. **23**, 973 (1951).

Schließlich kann aber die Auflösung von Siliciumdioxid auch auf Grund der Reaktion



erfolgen, welche eine starke Abhängigkeit der aufgenommenen SiO_2 -Menge von der Acidität der Lösung verlangt. Eine solche liegt auch vor, wir konnten durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 das Verhältnis $\text{Si}:\text{F}$ auf 1:4,5 steigern. Einer weiteren Erhöhung ist durch SiF_4 -Entwicklung eine Grenze gesetzt. Es wird nicht nur das Hydrolysegleichgewicht



durch hohe Acidität völlig nach links verschoben, sondern bei Vorliegen von Hexafluorosilicat auch nach

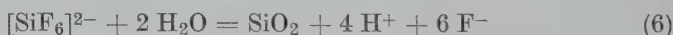


die SiF_4 -Bildung begünstigt. Seine Löslichkeit in bzw. seine Flüchtigkeit aus dem homogenen System bestimmen letzten Endes die SiO_2 -Aufnahme.

Zur Klärung dieser Fragen sowie des allfälligen Einflusses einer Komplexbildung, insbesondere von Zwischenprodukten der Hydrolyse, war eine größere Anzahl von Versuchen notwendig.

A. Partielle Hydrolyse des Hexafluorosilicat-Ions

Alkalifluorosilicatlösungen reagieren sauer, für die Gesamthydrolyse nach



wurde eine Gleichgewichtskonstante von $2 \cdot 10^{-27}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-27}$ angegeben^{3, 4}. *Rees* und *Hudleston*⁵ nehmen aus dem Reaktionsverlauf nach 1. Ordnung an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang



ist, welchem die rasch verlaufende Hydrolyse nach Gl. (4) folgt. Man wird aber als wahrscheinlich annehmen müssen, daß bereits die Abspaltung des ersten Fluor-Ions der maßgebliche Vorgang ist, dem bei nicht zu kleiner OH^- -Ionenkonzentrationen sofort



folgt, mit anschließender Abspaltung von Fluorwasserstoff und weiterem Austausch von F^- gegen OH^- bis zur Bildung von SiO_2 .

Wir versuchten daher, durch partielle Hydrolyse von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ mit NH_3 und Fällung des Reaktionsproduktes mit Alkohol oder Aceton diese

³ *P. Kubelka* und *V. Pristoupil*, *Z. Anorg. Chem.* **197**, 391 (1931).

⁴ *J. G. Ryss* und *N. P. Bakina*, *C. r. Akad. UdSSR.* **1936**, II 21.

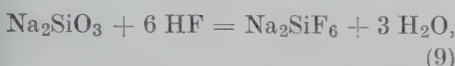
⁵ *A. G. Rees* und *L. J. Hudleston*, *J. Chem. Soc. [London]* **1936**, 1334.

Reaktion nachzuweisen, es fiel jedoch immer $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ als schwerst-lösliche Komponente. Auch die acidimetrische Titration von $[\text{SiF}_6]^{2-}$ mit NaOH gibt keinen Hinweis darauf, eher die von Na_2SiO_3 mit HF (s. u.).

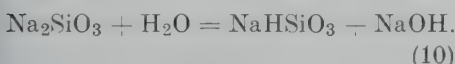
B. Reaktion von Silicat mit Flußsäure

Die Umsetzung von Natriumsilicat mit Flußsäure wurde durch konduktometrische Titration untersucht.

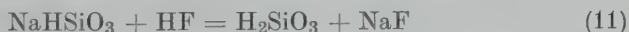
Die Kurve (Abb. 1) gibt eine scharfe Richtungsänderung beim Atomverhältnis $\text{Si:F} = 1:6$, d. h. dem Umsatz



weil erst von da an durch überschüssige Flußsäure die H^+ -Ionen-Konzentration ansteigt. Bis dahin ist der Kurvenverlauf weniger übersichtlich, aber zwanglos so zu erklären: Ein starker Abfall der Leitfähigkeit bis zum Atomverhältnis $\text{Si:F} = 1:1$ entspricht der Neutralisation hydrolytisch gebildeter OH^- -Ionen aus



Weiterer Säurezusatz führt zur Aufnahme eines zweiten H^+ -Ions durch das Silicat-Ion nach

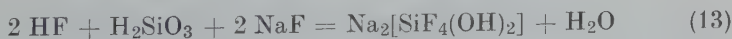


wobei durch Erhöhung der Fluoridkonzentration die Leitfähigkeit ansteigt. Mit abnehmendem pH-Wert wird aber auch die bis dahin noch ausbleibende Fluorokomplexbildung begünstigt, so daß F^- und HF verbraucht werden:



und erst das siebente Mol Flußsäure führt zum endgültigen Leitfähigkeitsanstieg.

Auffallend ist aber der Knick beim Atomverhältnis $\text{F:Si} = 4:1$. Wenn man auch die Ausbauchung der Kurve bei niederem Atomverhältnis auf obige Weise oder durch Reaktionsverzögerung erklären kann, so könnte der Knick doch auf eine Umsetzung nach



hindeuten, so daß Dihydroxotetrafluorosilicat-Ion und dann Hydroxopentafluorosilicat-Ion als Zwischenstufen nicht ausgeschlossen sind.

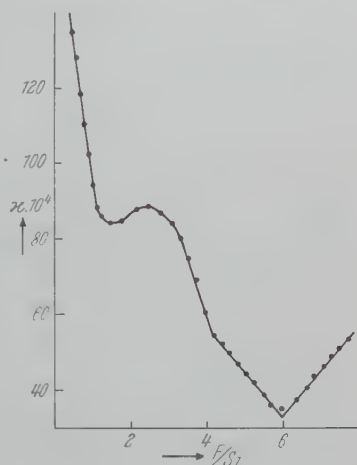


Abb. 1. Konduktometrische Titration von Na_2SiO_3 mit HF

C. Das Produkt der Auflösung von Siliciumdioxid in sauren Fluorosilicatlösungen

Eine durch Auflösen von SiO_2 in Flußsäure bis zur Sättigung erhaltene „ SiO_2 -haltige“ Fluorokieselsäure mit dem Atomverhältnis $\text{Si}:\text{F} = 1:5$ wurde mit NaOH konduktometrisch titriert. Der erste Knickpunkt (Abb. 2) zeigte sich bei $\text{NaOH}:\text{Si} = 1,67$ entsprechend der Neutralisation von 10 H^+ -Ionen pro 6 Si. An Stelle des von *Thomsen*² vermuteten Komplexes mit 6 H^+ -Ionen hat also nach Gl. (2) das Ausgangsprodukt reagiert. Der Endpunkt der vollkommenen Hydrolyse wurde konduktometrisch

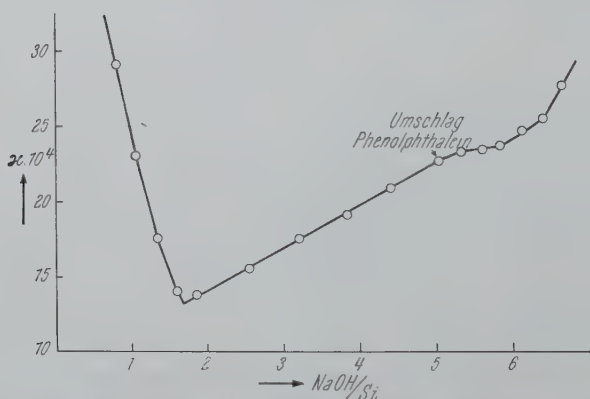


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer „kieselsäurereichen“ Fluorokieselsäure mit $n/10$ NaOH

nicht, wohl aber durch Phenolphthalein und potentiometrisch nach Zusatz von 5 Mol NaOH richtig angezeigt.

Thomsen führte die Titration mit NaOH nach Zusatz von NaF durch und erhielt entsprechend der Umsetzung



einen geringeren Laugenverbrauch für die Neutralisation und weiterhin auch für die Gesamthydrolyse. Seine Ergebnisse treffen für alle Si und F im Verhältnis 1:5 enthaltenden Systeme bei NaF -Zusatz zu und sind nicht beweisend für seine Komplexstruktur.

Weitere Aufschlüsse sollten kryoskopische Untersuchungen bringen. Nach Gl. (1) sollten pro Si-Atom der linken Seite drei osmotisch aktive Teilchen, nach Gl. (2) je 1,5 und entsprechend der Umsetzung nach Gl. (3), nach Umformung auf dasselbe Ausgangsverhältnis, also



je 2 osmotisch wirksame Teilchen entstehen. Tatsächlich fanden wir durch entsprechende Messungen den Wert von etwa 2, so daß dieser Vorgang wahrscheinlich wird.

Eine weitere Bestätigung erfuhr er durch Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeit von Fluorokieselsäure sinkt beim Sättigen mit SiO_2 auf etwa $\frac{6}{10}$ des Ausgangswertes. Dies ist wohl eindeutig auf entsprechende Verminderung der H^+ -Ionen zurückzuführen. Dem entspricht Gl. (2), aber ebenso Gl. (15). Zwischen den beiden Umsetzungen läßt sich die Entscheidung treffen durch Feststellung der Abhängigkeit der Löslichkeit von SiO_2 von der Acidität der Lösung. Gl. (2) gestattet keine Erhöhung über das Verhältnis $\text{Si}:\text{F}$ 5. Gl. (15) aber ermöglicht sie durch Verstärkung des Teilvorganges entsprechend Gl. (3).

Wir bestimmten dementsprechend die Aufnahme von SiO_2 durch Ammonfluorosilicatlösungen, die mit HCl bzw. H_2SO_4 angesäuert waren. Die gelöste Menge stieg bei 10 n Säure bereits auf das $\text{Si}:\text{F}$ -Verhältnis 1:4,5 an. Weitere Steigerung der Säurekonzentration bringt keine Erhöhung der gelösten SiO_2 -Menge, sie sinkt im Gegenteil in starker Schwefelsäure unter zunehmender SiF_4 -Entwicklung. Es ist also Gl. (15) vor Gl. (2) der Vorzug zu geben, es bleibt die Frage zu klären, in welcher Form SiF_4 vorliegt und wie seine Stabilität gegen Wasser zu deuten ist.

D. Zur Frage der Existenz von $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die bekannten Tatsachen der Hydrolyse von SiF_4 in Wasser einerseits und der Entwicklung von SiF_4 aus Fluorid, SiO_2 und Schwefelsäure andererseits, in Kombination mit den oben gebrachten machen die Annahme wahrscheinlich, daß ein Hydrat des SiF_4 und zwar $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in gewissen Grenzen stabil ist. Hierzu kann noch folgendes angeführt werden:

1. SiF_4 löst sich in aliphatischen Alkoholen bis zum Molverhältnis 1:4. Die gut leitenden Lösungen enthalten wahrscheinlich $[\text{ROH}_2]^+$ und $[\text{SiF}_4(\text{OR})_2]^{2-}$ -Ionen⁶.

2. In wasserfreiem Äther ist SiF_4 unlöslich, im wasserhaltigen im Ausmaß von 1 Mol SiF_4 pro 2 Mol Wasser löslich (vgl. exper. Teil).

3. Von Äthanol, welches 5% Wasser enthält, wird SiF_4 nicht hydrolysiert (eigener Versuch).

4. SiF_4 wird von Wasser in der Gasphase praktisch nicht hydrolysiert⁷.

5. Die Verbindung $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ist als feste, sublimierbare Substanz bekannt⁸.

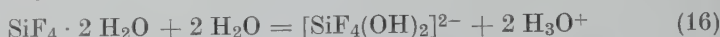
Es ergibt sich hieraus, daß SiF_4 von Wasser nicht hydrolysiert wird, wenn das Wasser monomolekular vorliegt bzw. seine normale Nahord-

⁶ G. Tarbutton, E. P. Egan und S. G. Frary, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2555 (1939).

⁷ F. A. Lenfesty, T. D. Farr und J. C. Brosheer, Ind. Engng. Chem. **44**, 1448 (1952).

⁸ D. P. Miller und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4998 (1955).

nung zerstört ist, wie in der Gasphase, in stark saurer Lösung, in Verdünnung mit ROH, R₂O usw. Sobald aber Wasser in höherer Konzentration vorliegt, geht die Reaktion



vor sich, welche unter HF-Abspaltung und weiterem Austausch von F⁻ gegen OH⁻ zur SiO₂-Abscheidung führt, ebenso wie anschließend an Gl. 8.

Die Instabilität des Hydroxoanions zeigte sich auch bei vergeblichen Versuchen, das Hydrat durch Zusammenkondensieren von SiF₄ und Wasser mit flüssiger Luft oder nach Gl. (4) aus SiO₂ und wasserfreier Flußsäure zu gewinnen. Es läßt sich hierbei ein zeitweiliger Überschuß von H₂O nicht vermeiden, der zur SiO₂-Abscheidung führt.

Die Stabilität des Ammoniakates gegenüber dem Hydrat wird durch die größere Affinität des Sauerstoffs zum Silicium und durch die dreidimensionale Form des NH₃ begründet sein, welche keine so große Annäherung an das zentrale Si erlaubt wie bei dem zweidimensionalen H₂O.

Experimenteller Teil

1. Analysenmethoden

Fluor wurde, soweit zugänglich, durch Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein in der Wärme bestimmt; wenn dies nicht möglich war, nach der Bleichloridfluoridmethode.

Si wurde nach *Tananaev*⁹ über Hexafluorosilicat bestimmt.

Na und K wurden als Sulfate auf die Waage gebracht.

2. Partielle Hydrolyse von Ammonhexafluorosilicat

Das Ammonsalz wurde gewählt wegen der Alkohollöslichkeit des gleichzeitig entstehenden Ammonfluorides.

Eine Lösung von 1.78 g (NH₄)₂SiF₆ in ca. 10 ml Wasser wurde mit 20 ml 1 n NH₃ versetzt und die klare Lösung mit Methanol gefällt. Fluoranalyse und Pulverdiagramm der Fällung zeigten wieder das Ausgangssalz. Aus der Mutterlauge fällt nach einiger Zeit SiO₂. Ohne Methanolzusatz bildet sich nach ca. ¼ Stde. eine Kieselgallerte.

3. Konduktometrische Titration von Natriumsilicat und SiO₂ mit Flußsäure.

7.30 g Kieselsäure (Molgewicht 73.0) wurden mit 8.42 g NaOH (Molgewicht 42.1) gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. 20 ml davon wurden mit 1.19 n HF titriert (Abb. 1).

Vergleichsweise wurde Trinatriumphosphat ebenso titriert. Es ergab sich ein scharfes Minimum nach einem Äquivalent Säurezusatz und ein deutlicher Knick nach dem zweiten. Die gleiche Kieselsäure wie oben, allein mit Flußsäure titriert, ergab nur einen Knick (Verflachung) nach dem sechsten Äquivalent HF.

⁹ I. Tananaev und G. S. Savchenko, J. prikl. chim. 7, 1071 (1934).

4. Umsetzungsprodukt von Na_2SiO_3 mit HF

Eine Lösung von 7,3 g Kieselsäure (Molgewicht 73) in 8,4 g NaOH wurde mit 100 ml 4 n HF versetzt. Das ausfallende Produkt wurde sofort filtriert und gewaschen. Es erwies sich als Na_2SiF_6 , mit SiO_2 verunreinigt. Weiteres SiO_2 schied sich später gallertig ab.

5. Kieselsäurehaltige Fluorokieselsäure

7,3 g Kieselsäure (Molgewicht 73) wurde in 22,3 ml 39proz. Flußsäure gelöst. ^{1,125} dieser Lösung wurde mit $n/10$ NaOH bei 0° konduktometrisch titriert (Abb. 2).

2,72 g (Lösung I) und 3,27 g (Lösung II) Kieselsäure (Molgewicht 73) wurden in je 10 ml 39proz. Flußsäure gelöst und zu 100 ml aufgefüllt. II kann aus I durch Sättigung mit SiO_2 entstehen. Das Absinken der Leitfähigkeit zeigt sich bei gleichem Fluorgehalt wie folgt:

$^{\circ}\text{F}$	I $\times 10^4$	II $\times 10^4$
2,24	1545	1095
1,12	726	553
0,560	367	288
0,280	194	158

Die kryoskopischen Bestimmungen nach *Beckmann* in der wäßrigen Lösung wurden mit den gleichen Lösungen I und II durchgeführt. Es ergab sich bei Anwendung von n' Grammatomen Silicium eine Gefrierpunktsdepression, welche der Molarität n entsprach. Für die reine Fluorokieselsäure (Lösung I) ist n ziemlich genau $3n'$, während für Lösung II n 5 bis 10% größer als $2n'$ erscheint.

Lösung I Fluorokieselsäure			Lösung II dieselbe, SiO_2 -gesättigt		
n'	n	$3n'$	n'	n	$2n'$
0,373	1,16	1,12	0,448	0,962	0,896
0,187	0,564	0,561	0,224	0,470	0,448
0,093	0,280	0,280	0,112	0,247	0,224

6. Löslichkeit von SiO_2 in stark saurem Fluorosilicat

Es wurden saure Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ der Molarität 0,141 und der Säurenormalität 4,89, 9,78 und 14,4, erstere zwei mit HCl, letztere mit H_2SO_4 , hergestellt. Sättigung mit SiO_2 ergab das Verhältnis F: Si von 4,76, 4,51 und 4,52. Die letztere Lösung zeigte schon einen merklichen SiF_4 -Druck.

7. Lösung von SiF_4 in wasserhaltigem Äther

200 ml Diäthyläther wurden bei 20° mit Wasser gesättigt, entsprechend einem Gehalt von 1,22% H_2O . Bei Einleiten von SiF_4 entsteht zunächst eine Trübung, die aber verschwindet. Die Analyse der gesättigten Lösung (0,9646 g) ergab $3,34 \cdot 10^{-4}$ Mole SiF_4 gegenüber $6,54 \cdot 10^{-4}$ Mole H_2O , also $\text{SiF}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1,96$.

Beim Absaugen des Äthers trübt sich dieser und es bilden sich zwei Schichten. Die untere ergibt ein Si:F-Verhältnis von 1:5, es hat sich das Gleichgewicht (Gl. 3) nach links verschoben.

Versuche zur Darstellung von Thiobetain und seiner Ester

Von

V. Prey, E. Gutschik und P. Plank

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

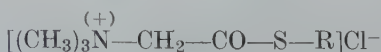
(Eingegangen am 14. August 1961)

Ziel dieser Arbeit war es, aus Betain durch entsprechende Spaltung von Estern des Thiobetains Thiobetain herzustellen.

Betainyldichlorid $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Cl}]\text{Cl}^-$ läßt sich wie andere Säurechloride mit Alkoholen und Phenolen zu Estern umsetzen¹. Entsprechende Thioester des Betains bzw. Ester des Thiobetains sind in der Literatur nicht beschrieben. Wir setzten zu deren Bildung Betainyldichlorid mit Mercaptanen bzw. Thiophenolen um.

Da wir feststellen konnten, daß die Ausbeuten bei der Darstellung des p-Kresylesters nicht schlechter waren, wenn wir das Betainyldichlorid, statt es rein zu isolieren^{2, 3}, nach Vassel⁴ darstellten und ungereinigt mit p-Thiokresol umsetzten, stellten wir auch die übrigen Ester nach dieser vereinfachten Methode her.

Die so gewonnenen Chloride (I) des Butyl-, Dodecyl-, Cyclohexyl-, Triphenylmethyl- und p-Kresylesters des Thiobetains konnten in kristalliner Form erhalten werden. Nur das Chlorid des p-Kresylesters fällt in reinweißen Kristallen an, alle anderen sind schwach gelb gefärbt. Sie werden von kalter alkoholischer Lauge leicht, von Wasser teilweise verseift, was am intensiven Geruch der Lösung erkenntlich ist. Der p-Kresylester ist schwach, die übrigen stark hygroskopisch. Die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 75%.



I

¹ E. Strack und K. Försterling, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 14 (1943).

² L. Ruzicka und A. Plattner, U. S. Pat. 2 429 171; Helv. chim. Acta **28**, 1362 (1945).

³ M. Geiger, Diss. E. T. H. Zürich (1944).

⁴ B. Vassel und W. G. Skelly, Org. Syntheses **35**, 28 (1955).

Zur Spaltung der Chloride dieser Ester arbeiteten wir einerseits in Anlehnung an die Versuche von *Wieland* und *Sieber*⁵, welche zwitterionische Aminothiosäuren durch Thiohydrolyse von Aminoacylthiophenolen erhielten. Sowohl die Thiohydrolyse von Thiobetain-p-kresylester, als auch die des entsprechenden Dodecylesters ergab jedoch kein Thiobetain. Auch die saure Verseifung des Triphenylmethylesters in Analogie zu einer Arbeit von *Iskander*⁶ der Thiolbenzoesäuretriphenylmethylester an der Alkyl-S-Bindung spalten konnte, führte zu keinem Erfolg.

Wir setzen unsere Arbeiten zur Gewinnung von Thiobetain aus Betain in anderer Richtung fort und werden darüber berichten.

Experimenteller Teil

Betainyldichlorid^{2, 3}

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 250 ml Vierhalsrundkolben mit Schliffansätzen für Thermometer, Birnenkühler mit CaCl_2 -Rohr, KPG-Rührwerk und einem Schliffansatz, der wahlweise mit einem Schliffstopfen, Tropftrichter oder einer Glasfritte besetzt werden konnte.

30 g Betainhydrochlorid, feinst pulverisiert und 3 Stdn. bei 105°C getrocknet, und 45 g PCl_5 (20% Überschuß), gleichfalls feinst pulverisiert, werden nacheinander in das Reaktionsgefäß eingebracht, welches 60 ml POCl_3 enthält. Das Reaktionsgemisch wird nun unter mäßigem Rühren bei $85\text{--}90^\circ\text{C}$ 2 Stdn. reagieren gelassen. Bei langsamem Abkühlen beginnt sich die klare Lösung zu trüben, schließlich fällt ein seidig glänzender Niederschlag aus, der sich nur schwer absetzt. Dann wird abgesaugt, eine gleich große Menge frisches Lösungsmittel zugesetzt, unter Rühren auf 90°C erwärmt, bis die Lösung klar geworden ist und auskristallisieren gelassen. Nun wird mittels eines Glasrohres, welches bis an den Boden des Reaktionsgefäßes reicht und welches mit einer Glassinternutsche luftdicht verbunden ist, das Reaktionsgemisch durch Anlegen eines Vakuums abgesaugt, mehrmals mit kaltem POCl_3 (je 20 ml) und sodann mit kaltem Toluol gewaschen. Das Glasfilter wird mit dem Niederschlag sofort in einen vorgewärmten Exsiccator gebracht und unter Vak. getrocknet; schneeweißes, sehr hygroskopisches Pulver, Ausb. 26,2 g (77,6% d. Th.); (Lit.^{2,3}: 65—95% d. Th.).

Mol.-Gew. Gef. 163,4, ber. 172,0; Cl gef. 42,88, ber. 41,35.

Verunreinigungen:

Betainhydrochlorid: Gef. 4,8%; Lit.⁷ 3,2—12%.

PCl_5 : Gef. 0,6%; Lit.⁷ 0,7—4,5%.

Chlorid des p-Kresylesters des Thiobetains

5 g p-Thiokresol werden in einem Schliffkolben in 30 ml absol. CHCl_3 gelöst, 7,5 g Betainyldichlorid zugesetzt und das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach beendigter Umsetzung wird über ein Glas-

⁵ *Th. Wieland* und *D. Sieber*, Chem. Ber. **87**, 1099 (1954).

⁶ *Y. Iskander*, Nature [London] **155**, 141 (1945).

⁷ *R. C. Goncalves*, Diss. E. T. H. Zürich (1947).

sinterfilter G 4 abfiltriert, das klare farblose Filtrat eingengt und der darin enthaltene Betainthioester mit einer Mischung von absol. Aceton + absol. Äther = 1:1 ausgefällt; man filtriert ab, wäscht mehrmals mit absol. Äther nach und trocknet im Vak. bei 50°C. Man erhält ein weißes, kristallines, geruchloses Pulver, welches schwach hygroskopisch ist. Ausb. 8,7 g (83,3% d. Th.). Schmp. 192—193°C u. Zers.

Das Chlorid ist löslich in Methanol, Chloroform; unlöslich in Äther, Aceton, Petroläther.

$C_{12}H_{18}ClNOS$. Ber. Cl 13,68, S 12,53. Gef. Cl 13,95, S 12,17.

Der Thioester verseift in alkohol. KOH in der Kälte; eine Probe, in Wasser gelöst, verseift zumindest teilweise (intensiver Geruch nach p-Thiokresol).

Die folgenden Thioester werden durch Umsetzung von Betainyldichlorid mit den entsprechenden Mercaptanen bzw. Thiophenolen erhalten, wobei man das Betainyldichlorid (durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Betainhydrochlorid⁴⁾, ohne es zu isolieren, nach Abhebern der Waschflüssigkeit im selben Reaktionskolben gleich weiter umsetzt. Dazu wird mit wenig absol. $CHCl_3$ überschichtet, eine Lösung des Mercaptans, ebenfalls in absol. $CHCl_3$, hinzugefügt und 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Vom Reaktionsgemisch wird Betainhydrochlorid abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Thioester mit einer Mischung von absol. Äther:absol. Aceton = 1:1 gefällt. Mit Ausnahme des Dodecylesters, welcher kristallin ausfällt, wurden die Verbindungen zunächst als Öle erhalten, welche erst nach längerer Zeit bei Temp. unter 0°C kristallin erstarren. Durch mehrmaliges Lösen in absol. $CHCl_3$ und Fälen wie oben gelang es nicht, sie rein weiß zu erhalten.

Die eingesetzten Mengen sind jeweils 0,1 Mol (15,5 g) Betainhydrochlorid, 0,1 Mol Mercaptan bzw. Thiophenol (9,0 g Butyl-, 20,2 g Dodecyl-, 11,6 g Cyclohexyl-, 27,6 g Triphenylmethylmercaptan, 12,4 g p-Thiokresol und 11,0 g Thiophenol). Das Betainhydrochlorid wird mindestens 12 Std. bei 105°C nach vorheriger Pulverisierung getrocknet, die entsprechenden Thioverbindungen jeweils in 70—80 ml $CHCl_3$ gelöst zur Anwendung gebracht.

Ausbeuten an Thioestern: Butyl- 15,3 g (67,8% d. Th.), Dodecyl- 23,8 g (70,6% d. Th.), Cyclohexyl- 7,4 g (29,4% d. Th.), Triphenylmethyl- 9,0 g (21,9% d. Th.) bzw. p-Kresyl- 18,6 g (72,6% d. Th.).

Analysen:	Ber. Cl	S	Gef. Cl	S
Butyl-	15,70	14,20	15,91	13,85
Dodecyl-	10,47	9,49	10,82	9,38
Cyclohexyl-	14,08	12,73	14,33	12,34
Triphenylmethyl-	8,61	7,78	8,72	7,32
p-Kresyl-	13,68	12,53	13,95	12,17

Mit Thiophenol konnten nur Spuren des entsprechenden Thioesters erhalten werden.

Einige Umsetzungen von 2-Aryl-indandionen-(1,3)

Von

M. Pailer, H. Wörther und A. Meller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 13. Juli 1961)

Es wird die Synthese des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIa) und einiger Derivate beschrieben. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen, die zum Teil als Zwischenstufen für die Synthese des o-Carboxyphenylnitromethans (Ia) in Frage kommen, wurde studiert. Der Äthylester und der Phenylester von (Ia) wurde dargestellt.

Im Zusammenhang mit bestimmten synthetischen Arbeiten ergab sich für uns die Notwendigkeit, o-Carboxyphenylnitromethan (Ia) und Derivate dieser Verbindung für Vergleichszwecke darzustellen. Es war naheliegend, die für die Synthese von Phenylnitromethan bisher beschriebenen Synthesewege auch für die Darstellung des o-Carboxyphenylnitromethans zu verwenden. Daher wurden diese Möglichkeiten eingehend studiert und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht, über welche nachfolgend berichtet werden soll.

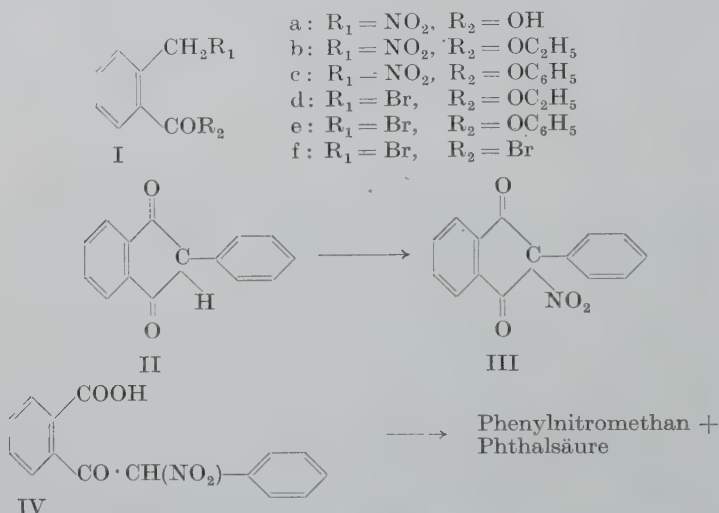
Es sei gleich vorweggenommen, daß die Synthese des o-Carboxyphenylnitromethans, und zwar des Äthyl- (Ib) und des Phenylesters (Ic), durch Umsetzung des o-Brommethyl-benzoesäure-äthylesters (Id) bzw. des o-Brommethyl-benzoesäurephenylesters (Ie) mit Silbernitrit in guten Ausbeuten durchgeführt werden konnte. Die beiden Bromester wurden aus dem o-Brommethylbenzoesäurebromid (If) durch Umsetzung mit Äthanol⁹ bzw. Phenol hergestellt.

Eine weitere gebräuchliche Methode für die Darstellung von Phenylnitromethanen wurde von Keimatsu¹ und später von Zalukajevs² beschrieben. Sie besteht darin, daß man 2-Phenylindandion-(1,3) (II) bzw. dessen Derivate am C-Atom 2 nitrirt und die Nitroverbindung (III) dann in alkalischer

¹ I. Keimatsu, J. pharm. Soc. Japan **53**, 257 (1933). Chem. Zbl. **1934** I, 2745.

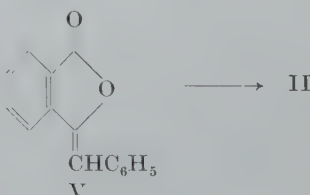
² L. Zalukajevs, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis 1954 No. 3 (Whole No. 80) 101 (Chem. Abstr. **1955**, 6856).

Lösung spaltet. Dabei entsteht über eine Zwischenstufe, die Ketosäure (IV), das Phenylnitromethan neben Phthalsäure.



Da 2-Phenylindandione auf mehreren Synthesewegen³ gut zugänglich sind, erschien auch diese Möglichkeit für die Darstellung von o-Carboxyphenylnitromethanen verwendbar.

Eine Darstellungsmethode des 2-Phenylindandions besteht darin, daß nach dem Prinzip einer *Perkinschen* Reaktion Phenyllessigsäure mit Phthalsäureanhydrid zum entsprechenden Benzylidenderivat (V) kondensiert wird⁴. Dieses wird sodann mit Na-Methylat-Lösung zum 2-Phenylindandion-(1, 3) umgelagert.



Nach einer zweiten Methode geht man von einem aromatischen Aldehyd aus, der mit Phthalid bei Anwesenheit von Na-Methylat kondensiert und meist gleich in einer Stufe zum entsprechenden Phenylindandion umgelagert wird^{5, 6}.

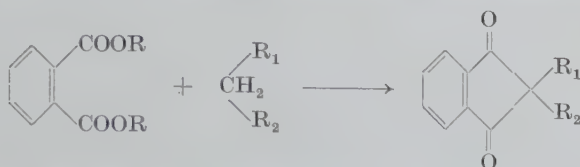
³ R. L. Horton und K. C. Murdock, J. Org. Chem. **25**, 938 (1960). Vgl. die dort angegebene Literatur.

⁴ F. Nathanson, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2576, 2580 (1893).

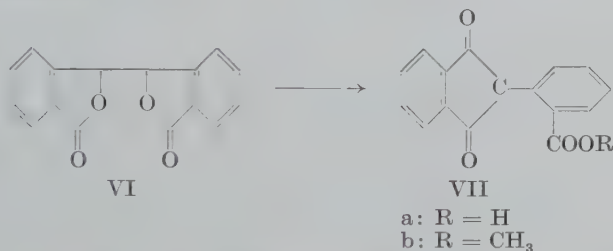
⁵ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1439 (1914).

⁶ W. Davies und W. H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **121**, 2208 (1922).

Eine weitere Möglichkeit ist die Kondensation eines Phthalsäureesters mit einer Verbindung, die eine aktive Methylengruppe enthält⁶.



Es wurde versucht, Phthalaldehydsäure mit Phthalid bei Anwesenheit von Na-Methylat zu kondensieren. Dabei bildete sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen Hydrodiphthalyl (VI) neben wenig 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1, 3). Hydrodiphthalyl, das auch auf anderen Synthesewegen zugänglich ist, läßt sich von den Nebenprodukten gut abtrennen und reinigen und wurde durch neuerliche, energische Einwirkung von Na-Methylat zu 2-(o-Carboxy-phenyl)-indandion-(1,3) (VII a) umgelagert.



Die Verbindung (VIIa) war farblos und löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber bis roter, in wäßrigem Alkali mit intensiv roter Farbe. Diese Färbungen sind durch ein Keto-Enolgleichgewicht bedingt, eine Erscheinung, wie man sie bereits beim 2-Phenyl-indandion-(1, 3) selbst beobachtet und studiert hat⁷.

Das 2-(Carboxyphenyl)-indandion-(1, 3) bildet beim Erwärmen ab 190° rote Kristallnadeln, die dann bei 257° schmelzen. Diese rote Substanz bildete sich auch beim Erwärmen der Verbindung (VII a) in Essigsäureanhydrid oder beim Lösen in anderen hochsiedenden Lösungsmitteln. Sie zeigte bei der Analyse einen Mindergehalt von einem H₂O gegenüber der ursprünglichen, farblosen Substanz (VII a). Es mußte sich also um das Lacton (VIII) der Enolform handeln. Dafür sprach auch die Tatsache, daß sich die Verbindung beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Lauge auflöste und daß aus dieser Lösung wieder durch Ansäuern die ursprüngliche Verbindung (VII a) erhalten wurde.

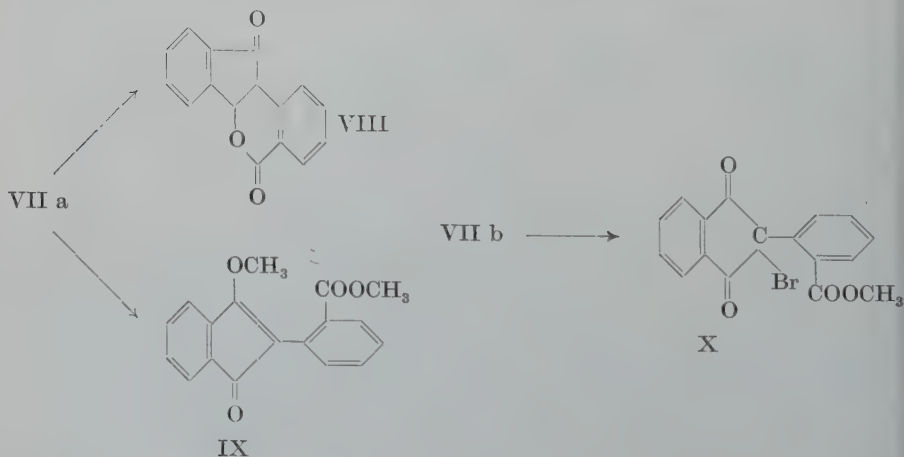
Bei der Methylierung des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) mit Diazomethan wurde eine Verbindung vom Schmp. 118° erhalten, der

⁷ A. Hantzsch, Ann. Chem. **392**, 286 (1912).

auf Grund der Analysen Formel (IX) zukommt. Es war also neben der Carboxylgruppe auch die enolische OH-Gruppe methyliert worden. Bei Versuchen, den mono-Methylester (VII b) der Verbindung (VII a) durch Veresterung mit HCl und CH_3OH herzustellen, wurde immer das rote Lacton (VIII) erhalten. Wurde dieses Lacton jedoch in CHCl_3 oder Dioxan gelöst und zu einem großen Überschuß HCl-hältigem Methanol zugetropft, färbte sich die ursprünglich rote Lösung gelb und nach der üblichen Aufarbeitung konnte eine Verbindung vom Schmp. 157° isoliert werden, welche die für den erwarteten Ester berechneten Analysen gab. Die Verbindung ließ sich in Äther mit Diazomethan zum Dimethylester methylieren und gab bei der alkalischen Verseifung wieder die ursprüngliche Verbindung (VII a), wodurch bewiesen ist, daß bei der Darstellung des mono-Methylesters aus dem Lacton keinerlei Änderungen am Ring-system eingetreten sind.

Daß sich bei der Veresterung auch tatsächlich Verbindung (VII b) und nicht der Enoläther gebildet hatte, konnte dadurch bewiesen werden, daß sich der Ester (VII b) in NaHCO_3 -Lösung mit intensiv roter Farbe löste und sich aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder regenerieren ließ. Ein weiterer Beweis war der sehr ähnliche Habitus der Absorptionskurven des Esters (VII a) und von 2-Phenylindandion-(1, 3), gelöst in wäßriger NaHCO_3 -Lösung.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Esters (VII b) in Eisessig entstand in ausgezeichneter Ausbeute die Verbindung (X).



Bei Versuchen, Verbindung (VII a) am C-Atom 2 zu nitrieren — um dann, wie anfangs bereits erwähnt wurde, daraus Verbindung (I a) herzustellen — entstand ein stickstoffreies Reaktionsprodukt vom Schmp. 296° .

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf 2-Phenylindandione-(1,3) entstehen im allgemeinen dimere Produkte vom Typ (XI)^{4, 8}. Unsere Verbindung vom Schmp. 296° lieferte zwar Analysen, die einem Dimeren des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIa) entsprechen, zeigte aber nach *Rast* nur das halbe Molgewicht (264), und auch die IR-spektroskopische Untersuchung war mit dieser Formel nicht in Einklang zu bringen. Außerdem konnte kein radikalischer Zerfall, der möglicherweise für das Auftreten des Molgewichts 264 verantwortlich gemacht werden könnte, mit Hilfe von Elektronenresonanzmessungen* in der Campherschmelze festgestellt werden. Die Verbindung (VIIa) hatte sich also unter den Bedingungen der Nitrierung nicht dimerisiert, sondern es war, wie bewiesen werden konnte, das Lacton (XII) entstanden.

Die Formel (XII) konnte dadurch gesichert werden, daß das 2-Brom-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (X) beim Erwärmen auf 150° unter Abspaltung von CH₃Br glatt in die Verbindung vom Schmp. 296° überging. Solche Reaktionen von Bromestern sind bekannt, z. B. die Bildung von Phthalid aus Estern der o-Brommethyl-benzoesäure^{6, 9}.

Das Lacton vom Schmp. 296° (XII) lagert sich bei längerem Erwärmen (ab 250°), beim Kochen in Dimethylformamid oder Chinolin und in der Campherschmelze in Diphthalyl (XIII) um, wie durch Analyse des Umlagerungsproduktes und Mischprobe mit einer auf bekanntem Weg¹⁰ hergestellten Verbindung bewiesen werden konnte.

Zum Unterschied von der freien Säure (VIIa) läßt sich der Methyl-ester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) mit HNO₃ in Eisessig glatt in die 2-Nitroverbindung (XIV) überführen. Sie entsteht auch durch Einwirkung von NO₂ auf den in Äthanol gelösten Ester. Bei der Spaltung dieses 2-Nitro-indandion-derivates in wäßrig-alkoholischer Lauge wurde nun nicht, wie zu erwarten war, das o-Carboxyphenyl-nitromethan, sondern eine Verbindung der Formel C₈H₅O₃N (Schmp. 228—230°) erhalten, die sich auf Grund der IR-Spektren und durch direkten Vergleich mit einer auf anderem Weg¹¹ erhaltenen Probe als N-Hydroxy-phthalimid (XV) charakterisierten ließ.

Der Reaktionsablauf ist, wie wir an einer Reihe von Beispielen zeigen können, zweifellos so zu erklären, daß sich zuerst bei der Spaltung von

⁸ J. Klosa, Arch. Pharmaz. **287**, 323 (1954).

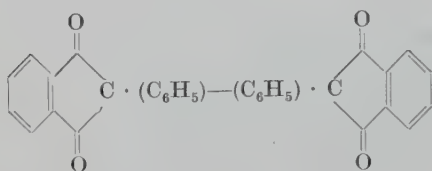
⁹ J. Grundy, Chem. and Ind. **75**, 1145 (1956). Von J. Grundy wird der Phenylester (Ie) erwähnt, Angaben über die Darstellung sowie den Schmp. werden nicht gemacht.

¹⁰ C. Graebe und Ph. Guye, Ann. Chem. **233**, 241 (1886).

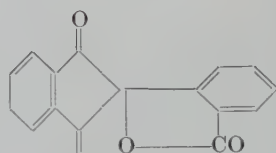
¹¹ B. Lach, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1781 (1883). Wegen der Konstitution der erhaltenen Verbindung vergleiche: D. E. Ames und T. F. Grey, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3518.

* Die Messungen wurden von Herrn Prof. Dr. J. S. Weissman, St. Louis (USA) durchgeführt, wofür an dieser Stelle nochmals bestens gedankt sei.

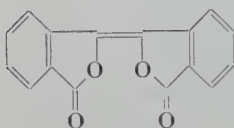
(XIV) Phthalsäure, CH_3OH und das o-Carboxyphenylnitromethan bildet. Dieses könnte dann über die Aciform von (Ia) unter Wasserabspaltung in das Oxim des Phthalsäureanhydrids (XVI) übergehen. Es ist nun aber bekannt, daß sich das Oxim des Phthalsäureanhydrids bereits beim Lösen in Dimethylformamid in N-Hydroxy-phthalimid umlagert¹².



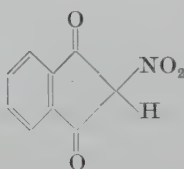
XI



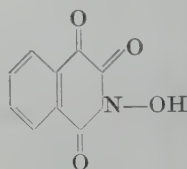
XII



XIII



XVII



XVIII

Reaktionen des obigen Typs sind vielfach beschrieben worden. So konnten z. B. G. und E. Vanags beobachten, daß sich 2-Nitroindandion-(1,3) (XVII) durch Kochen in Eisessig in N-Hydroxyphthalonimid (XVIII) umlagert¹³.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Beispiele, die den obigen Reaktionsablauf bestätigen. Es sei hier auf die Arbeit von C. D. Nenitzescu¹⁴ und E. H. White und Mitarbeiter¹⁵ verwiesen.

Experimenteller Teil

o-Brommethyl-benzoesäurephenylester (Ie)⁹

1,51 g o-Brommethylbenzoesäurebromid (If)⁶ wurden in 11 ml absol. Benzol gelöst, die Lösung auf ca. 70° erwärmt und sodann unter intensivem Rühren eine Lösung von 0,542 g Phenol in 11 ml Benzol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stdn. zum leichten Sieden erwärmt, das Benzol sodann im Vak. vertrieben und das zurückbleibende dunkle Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit Wasser, Kaliumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 0,05 Torr destilliert.

¹² Louis A. Carpino, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 98 (1957).

¹³ G. und E. Vanags, Doklady Akad. Nauk SSSR **90**, 59—62 (1953). Chem. Abstr. **1954**, 3981f.

¹⁴ C. D. Nenitzescu und D. A. Isacescu, Bul. Soc. Chim. Romania **14**, 53—61 (1932). Chem. Zbl. **1933** I, 1114.

¹⁵ E. H. White und W. J. Considine, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 626 (1958); J. Org. Chem. **22**, 1745 (1957).

Nach einem geringen Vorlauf bis 120° ging die Hauptmenge zwischen 120° und 130° (Luftbadtemp.) über und erstarrte in der Vorlage. Ausb.: 1,24 g.

Zur weiteren Reinigung wurde zweimal destilliert und daraufhin aus Äther-Petroläther (Nadeln) und Benzol-Petroläther (Blättchen) umgelöst. Schmp.: $50-51^{\circ}$.

$C_{14}H_{11}BrO_2$. Ber. Br 27,46. Gef. Br 28,05.

Phenylester des o-Carboxy-phenylnitromethans (Ic)

5 g des o-Brommethyl-benzoesäurephenylesters (Ie)⁹ wurden in einem 500 ml-Erlenmeyerkolben in 30 ml wasserfr. Benzol gelöst und hierauf mit 10 g trockenem, pulverförmigen $AgNO_2$ einige Min. lang kräftig geschüttelt. Gegen Luftfeuchtigkeit war der Kolben mit einem Chlorealeiumrohr verschlossen. Nach ca. 5 Min. trat eine deutliche Entwicklung von Stickoxyden auf. Der Kolben wurde im Dunkeln eine Woche stehen gelassen, wobei gelegentlich umgeschüttelt und die gebildeten Stickoxyde durch Einleiten von N_2 entfernt wurden. Nach einer Woche wurde von den dunkelgefärbten Silbersalzen abfiltriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die gelbgrüne Lösung im Vak. eingedampft. Der dunkle Abdampfrückstand wurde in einem Kugelrohr destilliert. Nach einem Vorlauf bei $110-120^{\circ}$ ging die Hauptmenge, ein viskoses Öl, bei $130-140^{\circ}$ (Luftbadtemp., HV) über. Das Produkt wurde noch dreimal destilliert, worauf es zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Die Verbindung war in Äther sehr leicht löslich und konnte aus diesen Lösungen durch vorsichtige Zugabe von Petroläther und Ausfrieren der übersättigten Lösungen in Form breiter, schöner Kristalle erhalten werden. Nach mehrmaligem Umlösen schmolz die Verbindung (Ic) bei $65-66^{\circ}$. Vorlauf: 0,88 g, Hauptfraktion: 2,97 g, Rückstand: 0,26 g.

Verbindung (Ic): $C_{14}H_{11}O_4N$. Ber. C 65,36, H 4,31, N 5,45.
Gef. C 65,58, H 4,50, N 5,50.

Das IR-Spektrum zeigte bei 1745 cm^{-1} eine charakteristische Esterbande, ferner zwei Banden bei 1550 und 1370 cm^{-1} , die für eine aliphatische Nitrogruppe charakteristisch sind.

Äthylester des o-Carboxy-phenylnitromethans (Ib)

Die Darstellung erfolgte analog der des Phenylesters (Ic)⁹. Aus 9 g Bromsäurebromid (If) wurden schließlich 2,9 g eines Öles erhalten, das nach mehrmaliger Destillation im Kugelrohr und Abtrennung eines Vorlaufs bei $80-100^{\circ}$ (Luftbadtemp.; 0,05–0,1 Torr) destillierte. Das Produkt erstarrte und wurde aus Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 44° .

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. N 6,70. Gef. N 6,75.

Das IR-Spektrum ist im Einklang mit der Formel (Ib).

Synthese des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIa)

Hydrodiphthalyl (VI): 20 g Phthalid wurden in 900 ml einer Lösung von 5 g Na in 100 ml absol. Methanol gelöst und 30 g Phthalaldehydsäure in kleinen Anteilen unter Rühren zugegeben. Das orange gefärbte Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen und sodann auf dem Wasserbad kurz zum Sieden erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. vertrieben, der dunkelrote sirupöse Rückstand in Wasser gelöst und unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt und mehrmals zur Entfernung öligler Nebenprodukte mit

Alkohol ausgekocht. Der Rückstand war Hydrodiphthalyl (VI, 17,7 g). Aus dem Alkoholextrakt konnten durch Einengen 9 g einer gelblichen Substanz [rohes o-Carboxyphenylindandion (VIIa)] gewonnen werden.

Der schwer lösliche Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert.

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72,17, H 3,79. Gef. C 72,24, H 3,95.

Die Mischprobe bewies Identität mit einem nach der Methode von Ephraim¹⁶ hergestellten Hydrodiphthalyl.

2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) (VIIa)

10 g Hydrodiphthalyl wurden in einer Lösung von 15 g Na in 500 ml absol. Methanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Es entstand eine klare, intensiv rote Lösung, die sich nach einiger Zeit trübte. Es fielen rote Nadeln, das Na-Salz der Enolform von (VIIa) aus, die nach 2stdg. Stehen auf einer Glassinternutsche abgesaugt und einmal mit Methanol gewaschen wurden. Die Kristalle wurden in Wasser gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristalle wandelten sich ab 190° in die roten Nadeln des Lactons (VIII) um, die dann bei 257° schmolzen.

Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen weitere Anteile in unreinerer Form erhalten werden. Ausb. (VIIa) 80%.

Umwandlung von Verbindung (VIIa) in das rote Lacton der Enolform (VIII)

Wasserabspaltung von (VIIa) zum Lacton (VIII) tritt, wie bereits erwähnt wurde, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein, ebenso beim Lösen in Cyclohexanon. Am besten löst man Verbindung (VIIa) in möglichst wenig Ac_2O und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Zunächst entsteht eine klare Lösung, die zu einer roten Masse erstarrt. Sie wurde dann auf einer Sinternutsche abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 85%, Schmp. 257°.

$C_{16}H_8O_4$. Ber. C 77,42, H 3,25. Gef. C 77,53, H 3,32.

Dimethylester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (IX)

1 g 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) wurde in 60 ml absol. Methanol unter geringem Erwärmen gelöst und mit einem kleinen Überschuß äther. Diazomethanolung kurz stehen gelassen. Dann wurde mit 2 Tropfen Eisessig versetzt, filtriert und das Lösungsmittel am Wasserbad im Vak. vertrieben. Der Rückstand kristallisierte aus Benzol-Petroläther in schönen gelben Kristallen vom Schmp. 118° (IX).

Es ist darauf zu achten, daß das Methylierungsprodukt nicht zu lange mit einem größeren Überschuß an Diazomethan stehen bleibt, weil sonst die nahezu quantit. Ausb. durch Bildung von rötlichen, öligen Nebenprodukten stark vermindert wird.

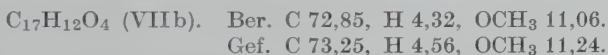
$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73,45, H 4,80, OCH_3 21,09. C 73,38, H 4,87, OCH_3 21,29.

¹⁶ J. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2827 (1891). Wegen der Konstitution des erhaltenen Produktes vergleiche: P. Ruggli und R. E. Meyer, Helv. Chim. Acta **5**, 31 (1922).

Monomethylester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIb)

10 g des roten Lactons (VIII) wurden in der nötigen Menge absol. CHCl_3 unter Erwärmen gelöst. Die entstandene rote Lösung wurde hierauf zu 1000 ml absol. Methanol, das mit HCl gesättigt war, langsam unter kräftigem Rühren zutropft. Es wurde darauf geachtet, daß sich in der Lösung kein Niederschlag des roten Lactons bilden konnte. Erst wenn die Farbe der Lösung von Rot auf Gelb umgeschlagen war, wurde weitere Chloroformlösung zugesetzt. Nach 7täg. Stehen wurde das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Dabei wurde Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen, weil sonst leicht ein Teil des gebildeten Esters verseift wird. Zum Vertreiben der Salzsäure wurde noch einige Zeit evakuiert, der Rückstand in Benzol gelöst, die Lösung filtriert, etwas eingengt und mit Petroläther versetzt. Je nach der Konzentration der Lösung fielen weiße Nadeln oder Blättchen aus. Sobald sich mit den weißen Kristallen auch rote Nadeln des Lactons auszuschcheiden begannen, wurde rasch abgesaugt. Es wurden auf diese Weise 5,62 g einer weißen Verbindung vom Schmp. 155° erhalten. Die restliche Substanz war ein Gemisch des Esters und des roten Lactons, das durch Kristallisation schwer zu trennen ist.

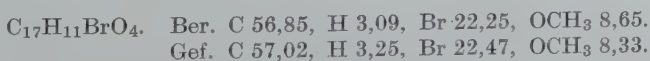
Eine erfolgreichere Trennmethode besteht darin, daß man das anfallende Gemisch in Benzol aufnimmt und mit kalter K_2CO_3 -Lösung erschöpfend ausschüttelt. Der Ester geht mit roter Farbe als Enolat in die wäßrige Phase. Sie wird angesäuert, der weiße Niederschlag abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und einmal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen ca. 60%. Da aber das nicht umgesetzte Lacton wieder zurückgewonnen werden kann, sind sie praktisch quantitativ.

*Umsetzung des Monomethylesters (VIIb) mit Diazomethan*

100 mg des Esters (VIIb) wurden, gelöst in absol. Methanol, mit etwas mehr als der berechneten Menge äther. Diazomethanlösung versetzt, nach einiger Zeit das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der rotgelbe Rückstand im Vak. destilliert. Bei 0,05 Torr ging bei 110° ein gelbes Öl über, das erstarrte. Es wurde zur weiteren Reinigung in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung über eine kleine CaCO_3 -Säule filtriert und das Eluat eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexanon hatte die Verbindung Schmp. 117° und erwies sich durch die Mischprobe mit dem vorher beschriebenen Dimethylester (IX) identisch.

2-Brom-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (X)

307 mg des mono-Methylesters (VIIb, Schmp. 157°) wurden in 4 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit einem kleinen Überschuß Brom in Eisessig, dem einige Tropfen Ac_2O beigemengt waren, langsam, tropfenweise versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. schieden sich Kristalle aus; es wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,365 g, d. s. 92% d. Th. Nach Umlösen aus Benzol-Petroläther Schmp. 165° (Zers.).



Lacton des 2-Hydroxy-2-(o-carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (XII)

a) 10 g 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) (VIIa) wurden in 100 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wurden nach dem Erkalten unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 100 ml HNO_3 (*d* 1,52, Merck) zugetropf und hierauf auf 70—80° erwärmt, bis sich Kristalle auszuschcheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis und Wasser gegossen und die Rohsubstanz durch eine Glassinternutsche abfiltriert. Das Produkt wurde mit Wasser gut gewaschen und zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Der unlösliche Rückstand wurde aus Dimethylformamid umgelöst. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht zu lange in dem Lösungsmittel erwärmt wird, weil sonst Umlagerung in Diphthalyl eintritt. Ausb. 60% (XII).

b) 0,591 g (VIIa) wurden in der gerade nötigen Menge Methanol gelöst und Brom bis zu einem deutlichen Überschuß zugetropf. Nach einiger Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus und HBr entwich. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol, Kaliumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Dimethylformamid umgelöst. Ausb. 0,321 g, d. s. 65°, d. Th. (XII).

c) 0,155 g der Bromverbindung (X) wurden im Stickstoffstrom erwärmt. Bei 150° trat Reaktion ein. Es wurde darauf im Verlauf von 15 Min. auf 180° erwärmt. Das Rohprodukt hatte bereits Schmp. 293—296°. Zur Analyse wurde in Dimethylformamid gelöst und (XII) nach Zugabe von Benzol auskristallisieren gelassen.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 72,72, H 3,03. Gef. C 72,65, H 3,35.

Umlagerung des Lactons des 2-Hydroxy-2-(o-carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (XII) in Diphthalyl (XIII)

0,2 g (XII) wurden auf 250—300° erwärmt. Bei 250° trat Zersetzung ein und es sublimierte etwas Phthalsäureanhydrid ab. Die Hauptmenge, ein gelbes Produkt, wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die im zugeschmolzenen Röhrchen Schmp. 334° hatten. Mischprobe mit Diphthalyl (XIII) zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Die Umlagerung erfolgt auch durch mehrstündiges Kochen von (XII) in Dimethylformamid.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 72,72, H 3,03. Gef. C 72,73, H 3,12.

2-Nitro-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (XIV)

a) *Nitrierung mit Salpetersäure*: 0,695 g des 2-(o-Carbomethoxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIb) wurden in einem Gemisch von 40 ml Eisessig und 4 ml Ac_2O unter leichtem Erwärmen gelöst, die Lösung dann kräftig gekühlt und 10 ml einer frisch durch Destillation eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches gewonnenen 100proz. farblosen Salpetersäure unter Schütteln zugetropf. Die ursprünglich rotgelbe Lösung wurde farblos. Sie wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen, dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° und schließlich 5 Min. auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis gegossen, das ausgefallene Produkt nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,595 g vom Schmp. 152°.

Dieses Rohprodukt wurde aus Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 157° (Zers., XIV).

$C_{17}H_{11}O_6N$. Ber. C 62,77, H 3,41, N 4,30.

Gef. C 62,80, H 3,52, N 4,41.

b) *Durch Nitrierung mit Stickoxyden in alkohol. Lösung*: 0,538 g des Methyl-esters (VIIb) wurden in 30 ml warmem Äthanol gelöst, die Lösung schnell abgekühlt und ein kräftiger NO_2 -Strom durch die Lösung geleitet. Nach etwa 5 Min. wurde die ursprünglich intensiv rotgelbe Lösung hellgelb, und gleichzeitig begann sich eine weiße Verbindung auszuscheiden. Die Abscheidung war nach einigen Stdn. beendet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vak. getrocknet. So wurden 0,51 g eines Produktes erhalten, das bei 155–157° schmolz.

Beim Versuch, aus der Mutterlauge durch Einengen weitere Substanz zu isolieren, trat Zersetzung ein. Die so erhaltene Verbindung vom Schmp. 157° (Zers.) kann aus Alkohol umkristallisiert werden und erwies sich durch Vergleich der Eigenschaften und die Mischprobe als mit dem durch Nitrierung mit HNO_3 gewonnenen Produkt identisch.

Umlagerung des 2-Nitro-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandions-(1,3) (XIV) in N-Hydroxyphthalimid (XV)

0,41 g der Nitroverbindung (XIV) wurden in einem Gemisch von 5 ml Äthanol und 10 ml 5proz. KOH kräftig geschüttelt. Die Lösung färbte sich rötlichgelb, und nachdem sie 1½ Stdn. gestanden war, wurde von einer geringen Menge fester Substanz abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vak. von der Hauptmenge des Alkohols befreit und die nun gelbe Lösung mit verd. HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wurde mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde im Vak. bei 0,01 Torr destilliert. Nach einer unbedeutenden Vorfraktion vom Schmp. 130° (Phthalsäureanhydrid) ging die Hauptmenge, weiße Kristalle, bei 180–190° (Luftbadtemp.) über. Sie wurde aus Chloroform-Petroläther umgelöst und hatte nach mehrmaliger Kristallisation Schmp. 228–230° (Zers.)

Die Ausbeuten mehrerer Versuche schwankten, da sich bei der Destillation verschieden große Mengen zersetzten. Die beste Ausb. lag bei 60%.

$C_8H_5O_3N$. Ber. C 58,90, H 3,09, N 8,59. Gef. C 58,98, H 3,12, N 8,77.

Das IR-Spektrum eines nach B. Lach¹¹ hergestellten N-Hydroxyphthalimids war mit dem der vorliegenden Substanz identisch. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. J. Zak bzw. Herrn H. Bieler, die IR-Aufnahmen und deren Deutung von Herrn Dr. J. Derkosh durchgeführt.

Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften danken wir für eine Unterstützung dieser Arbeit aus den Mitteln der Seegen-Stiftung.

Das Solvosystem Benzoylchlorid, 4. Mitt.:¹

Spektrophotometrische Untersuchungen

Von

V. Gutmann und G. Hampel

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. August 1961)

Das Ausmaß des Chloridionenüberganges von Triphenylchlormethan zu Metallchlorid wurde in Benzoylchlorid spektrophotometrisch ermittelt und ergab folgende Reihung der Cl⁻-Akzeptorstärken: $\text{SbCl}_5 \sim \text{FeCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4 > \text{SbCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{PCl}_5$. Die Cl⁻-Donorstärken wurden spektrophotometrisch gegenüber Eisen(III)-chlorid untersucht: $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{ZnCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{BCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{SbCl}_5 \sim \text{FeCl}_3$. Die Unterschiede gegenüber dem Verhalten in Phenylphosphoroxychlorid werden auf die relativ schwächeren O-Donoreigenschaften des Benzoylchlorids zurückgeführt.

Ähnlich wie in Phosphoroxychlorid² und Phenylphosphoroxychlorid³ wurden die an sich bekannten Chloridionenübergänge in Benzoylchlorid⁴⁻⁹ spektrophotometrisch untersucht. Als Chloridionendonator wurde Tri-

¹ 3. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 404 (1957).

² M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

³ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. **92**, 582 (1961).

⁴ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 216 (1957).

⁵ V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. **88**, 292 (1957).

⁶ R. Ch. Paul und G. Singh, Current Sci. [Indien] **26**, 391 (1957).

⁷ R. Ch. Paul, M. S. Bains und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **35**, 489 (1958); **36**, 183 (1959).

⁸ R. Ch. Paul, K. Chander und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **35**, 869 (1958).

⁹ R. Ch. Paul, J. S. Johar und G. Singh, J. Indian Chem. Soc. **37**, 195 (1960).

phenylchlormethan verwendet, welches in reinem Benzoylchlorid eine farblose Lösung gibt. Erst bei Zusatz eines Akzeptorchlorides tritt Gelbfärbung auf, wobei die Intensität der Bande zwischen 360 m μ und 500 m μ

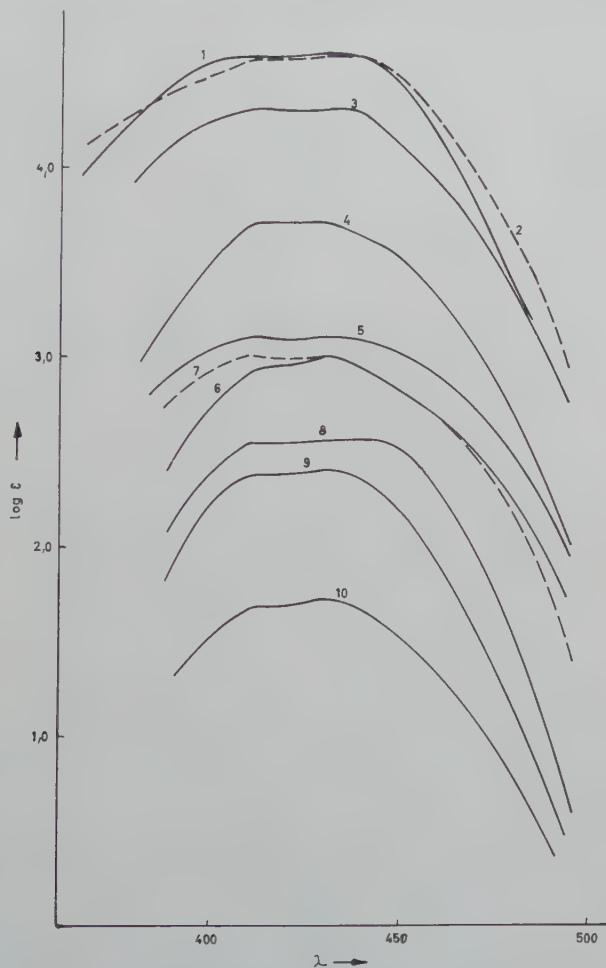
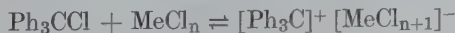


Abb. 1. Spektren von Ph_3CCl in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Gegenwart von Akzeptorchloriden (1:1). Zum Vergleich die Kurve des Ph_3COH in H_2SO_4 (1)

- | | |
|--|---------------------|
| (1) Ph_3COH in H_2SO_4 | (6) TiCl_4 |
| (2) SbCl_5 | (7) ZnCl_2 |
| (3) GaCl_3 | (8) SbCl_3 |
| (4) SnCl_4 | (9) AlCl_3 |
| (5) BCl_3 | (10) PCl_5 |

der Konzentration der $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ionen proportional ist (Abb. 1). Sie ist damit auch ein Maß für die Bildung des Chlorokomplexes:



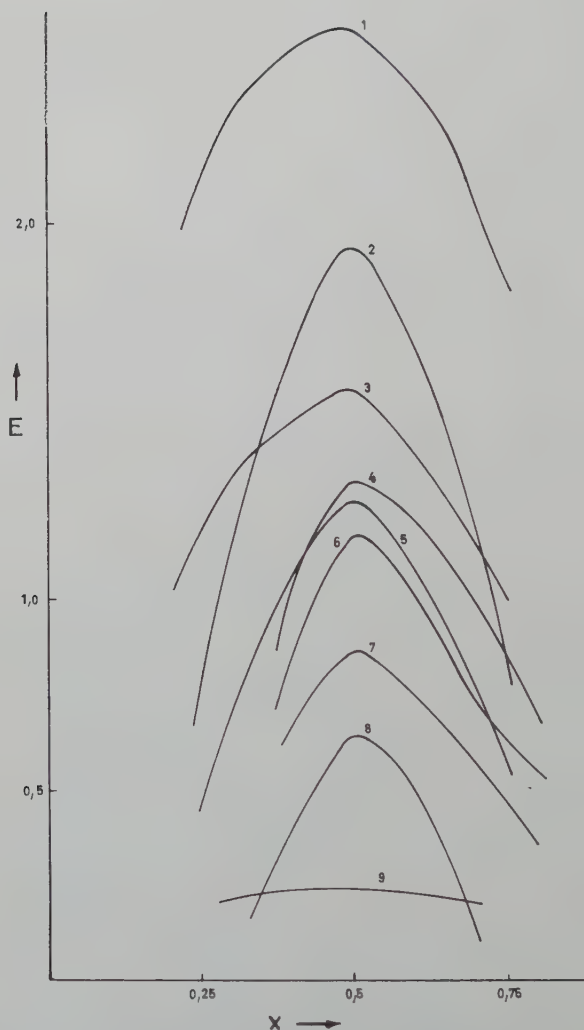


Abb. 2. Jobsche Kurven für Lösungen $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{MeCl}_n$ in Benzoylchlorid. Die Lage der Maxima hinsichtlich x gibt das Reaktionsverhältnis an

- | | | |
|--|--|--|
| (1) SnCl_4 ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) | (4) $\frac{1}{2} \text{GaCl}_3$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (7) $\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) |
| (2) SbCl_5 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (5) AlCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (8) BCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) |
| (3) SbCl_3 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (6) $\frac{1}{2} \text{TiCl}_4$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-4}$) | (9) PCl_5 ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) |

Mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation nach Job¹⁰ konnte, da die Ausgangsprodukte Triphenylchlormethan und Metallchlorid jeweils in Benzoylchlorid nicht im sichtbaren Bereich absorbieren,

¹⁰ P. Job, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928).

das Reaktionsverhältnis festgestellt werden (Abb. 2). Demnach nehmen Zinkchlorid, Gallium(III)-chlorid und Titan(IV)-chlorid zwei Chloridionen, alle anderen untersuchten Chloride nur ein Chloridion von Triphenylchlormethan auf. Für Titan(IV)-chlorid ist die Bildung des $[\text{TiCl}_6]^{-}$ -Ions schon früher auf konduktometrischem und potentiometrischem Weg festgestellt worden. Auffallend ist, daß Zinn(IV)-chlorid in Benzoylchlorid mit Tetraalkylammoniumchlorid Hexachlorostannat gibt, von Triphenylchlormethan aber nur ein Chloridion aufnimmt.

In Abb. 1 sind $\log \epsilon$ der Lösungen gegen die Wellenlänge bei Molverhältnissen 1:1 enthalten. Daraus wurde direkt die Reihung der Cl^- -Akzeptorstärken ermittelt, die folgendermaßen abnehmen: $\text{SbCl}_5 > \text{GaCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4 > \text{SbCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{PCl}_5$.

Aus den Bildungsgraden $\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ mit $\epsilon = \frac{E}{c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}}$ wurden Näherungswerte für die Bildungskonstanten der Chlorokomplexe erhalten (Tab. 1), welche etwa um zwei Größenordnungen höher liegen als in Phenylphosphoroxychlorid.

Tabelle 1. Scheinbare Bildungskonstante der Chlorokomplexe in Benzoylchlorid

Chlorid	K	Chlorid	K
FeCl_3	$> 10^4$	ZnCl_2	60
SbCl_5	$> 10^4$	TiCl_4	58
GaCl_3	$\sim 10^4$	SbCl_3	1,8
SnCl_4	300	AlCl_3	1,5
BCl_3	70	PCl_5	0,2

Da die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel ähnlich sind, werden Unterschiede in der Solvation hierfür maßgeblich sein¹¹. Für die bekannten Solvate des Benzoylchlorids sind verschiedene Strukturauffassungen diskutiert worden. Auf Grund der Infrarotspektren der kristallisierten TiCl_4 -Verbindung dürfte O-Koordination vorliegen¹². Die vorliegenden Ergebnisse lassen jedoch erwarten, daß die Solvatbindung bei Benzoylchloridverbindungen wesentlich schwächer sein wird als bei Phenylphosphoroxychloridverbindungen.

Eisen(III)-chlorid gibt in Benzoylchlorid bei $c \sim 10^{-3}$ eine rotbraune Lösung, welche nach Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid gelb wird und das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum gibt, ähnlich wie in Phosphoroxychlorid¹³

¹¹ V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg., **62** (1961), im Druck.

¹² B. P. Susz und D. Cassamatis, Helv. Chim. Acta **44**, 395 (1961).

¹³ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 272 (1961).
J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

oder Phenylphosphoroxychlorid¹⁴ (Abb. 3). Derselbe Übergang wird auch beim Verdünnen beobachtet.

Fügt man an Stelle des Tetraäthylammoniumchlorids einen schwächeren Chloridionendonator zur Eisen(III)-chloridlösung hinzu, so nähert sich die Bandenkante je nach der Donorstärke mehr oder weniger stark dem

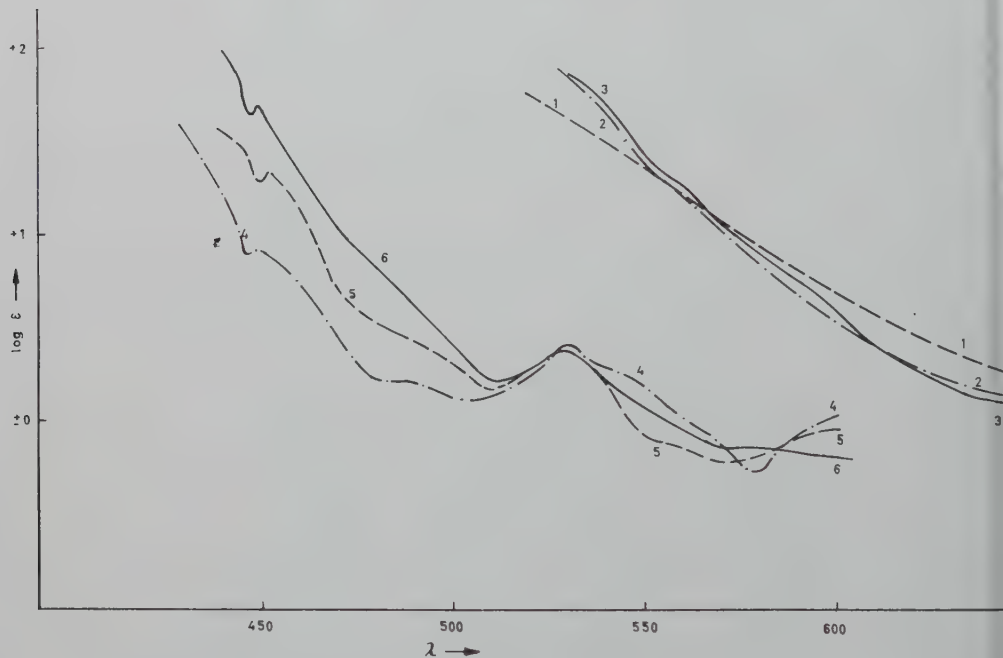
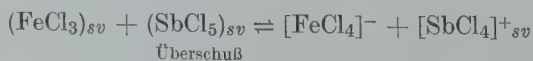


Abb. 3. Spektren von Eisen(III)-chloridlösungen

- | | |
|---|--|
| (1) FeCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ($c \sim 5 \cdot 10^{-3}$) | (4) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ |
| (2) FeCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ | (5) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ |
| (3) FeCl_3 in POCl_3 | (6) $\text{FeCl}_3 + \text{Et}_4\text{NCl}$ in POCl_3 |

$[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum. Die Größe der Verschiebung kann als Maß der Cl^- -Donorstärke herangezogen werden (Abb. 4) und führt zu folgender Reihung: $\text{Et}_4\text{NCl} > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{ZnCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{BCl}_3$.

Antimon(V)-chlorid und Eisen(III)-chlorid sind in den Cl^- -Donor-Akzeptoreigenschaften in Benzoylchlorid ähnlich. Bei Zusatz eines zehnfachen Überschusses von Antimon(V)-chlorid zu einer roten Eisen(III)-chloridlösung verschiebt sich die Bandenkante ein wenig, zufolge des Gleichgewichtes



¹⁴ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

Andererseits bewirkt Zugabe eines zehnfachen Überschusses Antimon-(V)-chlorid zu einer Tetrachloroferratlösung die Bildung geringer Mengen von solvatisiertem FeCl_3

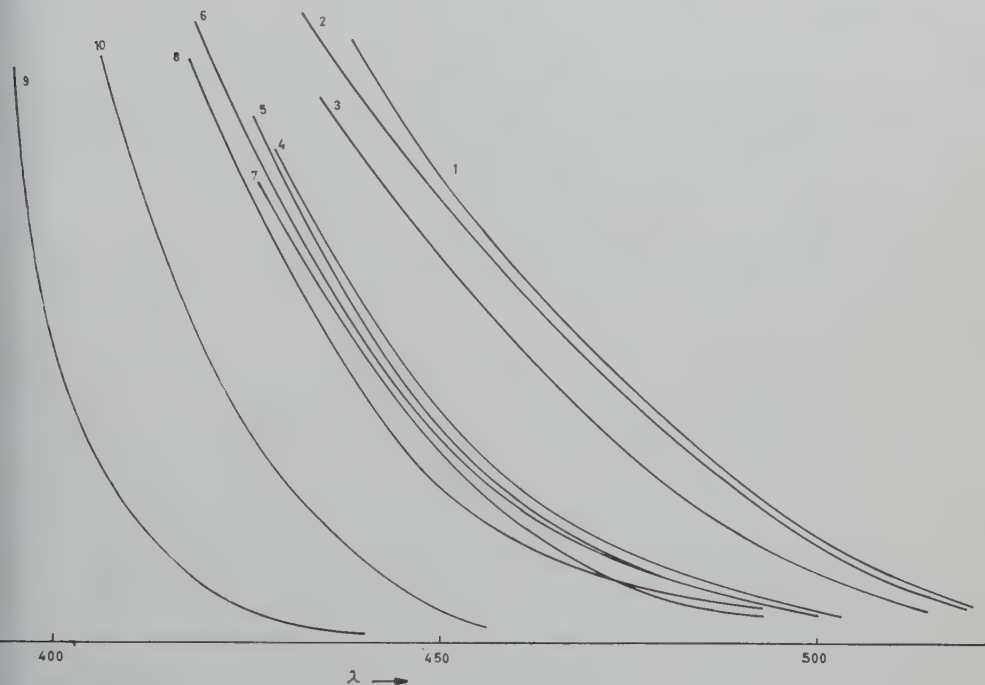
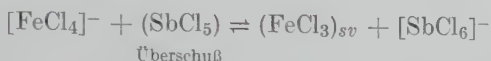


Abb. 4. Der Einfluß von Chloridionendonoren auf das Spektrum einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ FeCl_3 -Lösung in Benzoylchlorid

- | | |
|---|---|
| (1) FeCl_3 | (6) $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ |
| (2) $\text{BCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ | (7) $\text{TiCl}_4 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ |
| (3) $\text{SbCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ | (8) $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ |
| (4) $\text{ZnCl}_2 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ | (9) $\text{Et}_4\text{NCl} + \text{FeCl}_3 = 1:1$ |
| (5) $\text{PCl}_5 + \text{FeCl}_3 = 1:1$ | (10) $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3 = 10:1$ |

Bei gleichen Mengenverhältnissen finden die angegebenen Reaktionen jedoch nicht in nachweisbarem Ausmaß statt.

Die untersuchten Chloride verhalten sich in Benzoylchlorid als schwächere Chloridionendonoren als in Phosphoroxychlorid oder Phenylphosphoroxychlorid. Da die Betätigung als Chloridionendonor durch hohe Solvation begünstigt und durch schwache Solvation gehemmt wird¹¹, weist dieses Verhalten ebenfalls auf die bei der Besprechung der Cl^- -Akzeptorstärken erwiesenen schwachen O-Donor-Eigenschaften des Benzoylchlorids.

Experimenteller Teil

Die Reinigung des Benzoylchlorids sowie der verwendeten Chloride wurde schon früher beschrieben⁴, ebenso die Durchführung der spektrophotometrischen Untersuchungen³.

Das Spektrum einer 10^{-2} m FeCl_3 -Lösung mit Ph_3CCl konnte nicht aufgenommen werden, da sich das Vergleichsspektrum nicht abgleichen ließ und durch die Umsetzung $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ entstand, dessen Bande durch das gleichzeitig entstehende $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum gestört wurde.

Fügte man zu einer 10^{-2} m FeCl_3 -Lösung, welche rotbraun gefärbt ist, eine äquimolare Menge Et_4NCl , erhielt man nicht das reine $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum, sondern ein Mischspektrum. Hiefür mag die zu geringe Löslichkeit des Et_4NCl in Benzoylchlorid verantwortlich sein, welche jedoch ausreichte, um aus einer $5 \cdot 10^{-3}$ m FeCl_3 -Lösung das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Spektrum zu erhalten.

In der Cl^- -Akzeptorreihe konnte die Stellung des HgCl_2 wegen zu geringer Löslichkeit nicht ermittelt werden.

Der Regierung der U.S.A. wird für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen gedankt.

Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Silicium-tetrahalogeniden mit aromatischen N-Heterocyclen

Von

E. Schnell und G. Wersin

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. August 1961)

Isochinolin reagiert mit Siliciumtetrahalogeniden unter Bildung von $\text{SiX}_4(\text{Isochinolin})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) und $\text{SiJ}_4(\text{Isochinolin})_4$.

Darstellung und Eigenschaften dieser und analog gebauter Verbindungen werden beschrieben und zur Identifizierung Röntgen-Pulverdiagramme mitgeteilt. Die chemischen Eigenschaften, sowie die elektrische Leitfähigkeit der als Modellsubstanz herangezogenen Verbindung $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$ in Acetonitril deuten auf eine salzartige Struktur, bei der das Silicium die Koordinationszahl 4 betätigt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, tertiäre Amine, vor allem aromatische N-Heterocyclen, an Siliciumhalogenide anzulagern¹⁻⁵, und eine Anzahl von Verbindungen ist bereits beschrieben worden.

Wannagat und Schwarz⁶ konnten die Existenz einiger dieser Verbindungen bestätigen und auch eine Anzahl neuer Verbindungen aromatischer N-Heterocyclen mit Siliciumtetrahalogeniden herstellen. Sie konnten aber auch nachweisen, daß einige der früher beschriebenen Verbindungen lediglich Gemische von Hydrolysenprodukten der Siliciumhalogenide mit dem entsprechenden Salz des tertiären Amins darstellen,

¹ A. Harden, J. Chem. Soc. [London] **51**, 47 (1887).

² A. Comey und F. W. Smith, Amer. Chem. J. **10**, 294 (1888).

³ A. Comey und J. Jackson, Amer. Chem. J. **10**, 168 (1888).

⁴ J. Reynolds, J. Chem. Soc. [London] **95**, 513 (1911).

⁵ W. R. Trost, Can. J. Chem. **30**, 835 (1952).

⁶ U. Wannagat und R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 73 (1954).

was auf die außerordentliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ausgangsprodukte und ihrer Mischungen zurückzuführen ist (vgl. auch *Wannagat* und *Vielberg*⁷).

Während in Additionsprodukten von aromatischen N-Heterocyclen mit Siliciumtetrafluorid für das Silicium die Koordinationszahl 6 angenommen wurde⁸, ist für die analogen Additionsprodukte der übrigen Siliciumtetrahalogenide dieser Beweis noch nicht erbracht worden. Vom sterischen Standpunkt sollte ein Neutralkomplex, wie $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$, noch unbeständiger als das SiCl_6^{--} -Ion sein⁶. Zudem besitzen die Verbindungen des Siliciumtetraiodides mit aromatischen N-Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, die Zusammensetzung $\text{SiJ}_4(\text{Pyridin})_4$. *Wannagat* und *Schwarz*⁶ nehmen hierfür den Komplex $[\text{Si}(\text{Pyridin})_4] \text{J}_4$ als wahrscheinlich an.

Ausdehnung der Reaktionen von Siliciumtetrachlorid, -bromid und -jodid auf weitere N-Heterocyclen sollte über die sterischen Verhältnisse in den entstehenden Verbindungen Auskunft geben, eventuelle Abhängigkeit der Verbindungsbildung von der Basizität des Amins feststellen und zur Klärung der Konstitutionsfragen beitragen.

Zunächst wurde festgestellt, daß, im Gegensatz zu Chinolin⁶, Isochinolin unter absolut wasserfreien Bedingungen mit Siliciumtetrachlorid und -bromid reagiert, und zwar unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{SiX}_4(\text{Isochinolin})_2$. Diese Tatsache ließ vermuten, daß der geringere Raumbedarf der Isochinolinmolekel am Silicium wesentlich für die Verbindungsbildung ist. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Herstellung und Beschreibung der Verbindungen $\text{SiCl}_4(\beta\text{-Picolin})_2$ und $\text{SiCl}_4(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})$, sowie die Unmöglichkeit, unter gleichen Versuchsbedingungen eine Verbindungsbildung von Siliciumtetrachlorid mit α -Picolin, Chinolin (vgl. auch⁶), Chinaldin, sowie mit Dimethylanilin⁹, Tetra-N-methyläthylendiamin, Trimethyl- und Triäthylamin zu erreichen.

Die Basizität der tertiären Amine scheint eine geringere Rolle zu spielen als der räumliche Bau, so reagiert z. B. Siliciumtetrachlorid nicht mit α -Picolin ($pK_s = 6,20$ bei 25° ¹⁰), obwohl dieses auf Grund der Donorwirkung der Methylgruppe eine größere Basizität als Pyridin ($pK_s = 5,18$ bei 25° ¹¹) und β -Picolin ($pK_s = 5,52$ bei 25° ¹¹) aufweist.

Im Falle der Verbindungen von aromatischen N-Heterocyclen mit Siliciumtetraiodid, die die allgemeine Zusammensetzung SiJ_4B_4 haben (B = aromat. N-Heterocycelus), läßt sich der Einbau von sperrigen Li-

⁷ U. Wannagat und F. Vielberg, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 310 (1957).

⁸ V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 322 (1961).

⁹ T. S. Piper und E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4318 (1954).

¹⁰ R. J. Bruehlman und F. H. Verhoek, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1401 (1948).

¹¹ R. K. Murmann und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3485 (1955).

ganden am ehesten durch vollkommene Dissoziation des SiJ_4 erklären, wie auch die Bindungsenergie Si—J die schwächste der $\text{Si—Halogen-Bindungsenergien}$ ist⁶.

Auf Grund der chemischen Eigenschaften schien es wahrscheinlich, daß es sich um Verbindungen mit salzartigem Charakter handeln müsse, worin das Silicium die Koordinationszahl 4 betätigt, also z. B. Verbindungen der Formel $[\text{SiCl}_2(\text{Pyridin})_2]\text{Cl}_2$ oder $[\text{Si}(\text{Pyridin})_4]\text{J}_4$.

Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen wählten *Emeléus* und *Miller*¹² eine analoge Formulierung für die Verbindung $[\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ und *Aylett*, *Emeléus* und *Maddock*¹³ für $[\text{SiH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$.

Die von uns beschriebenen Verbindungen sind praktisch unlöslich in Petroläther und Benzol. In wasserfreiem Acetonitril zeigt sich eine geringe Löslichkeit. Aus diesen — wenn auch z. T. sehr verdünnten Lösungen — lassen sich die Verbindungen wieder durch Abdampfen des Lösungsmittels gewinnen und identifizieren.

Durch Spuren von Luftfeuchtigkeit werden sie zersetzt, wobei die Verbindungen aus Siliciumtetrachlorid und -bromid nach $[\text{SiX}_2\text{B}_2]\text{X}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2 \text{BHX} + 2 \text{HX}$ Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure entwickeln und daher Nebel bilden.

Die elektrische Leitfähigkeit der als Modellsubstanz herangezogenen Verbindung $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$, die nach den Angaben von *Wannagat* und *Schwarz*⁶ hergestellt wurde, stützt die Formulierung einer salzartigen Struktur. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei den Verbindungen des Siliciumtetrarhodanides mit Pyridin und Chinolin¹⁴.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte

Siliciumtetrachlorid: Siliciumtetrachlorid (reinst) wurde unter Durchleiten eines durch P_2O_5 getrockneten Stickstoffstromes mit Cu-Spänen 10 Std. lang rückflußgekocht, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen destilliert und unter sorgfältiger Abhaltung von Luftfeuchtigkeit für die Reaktionen verwendet. Auch eine von *Wannagat* und *Schwarz*⁶ vorgeschlagene Methode, SiCl_4 von gelöstem Chlorwasserstoff zu befreien, wurde mit Erfolg angewandt. Danach wird SiCl_4 durch Rückflußkochen mit Chinolin gereinigt und über eine Kolonne destilliert.

Siliciumtetrabromid: Die Darstellung erfolgte aus Si-Pulver mit 4% Cu-Pulver und Br_2 bei 600°¹⁵. Das Rohprodukt wurde nach 2stdg. Rückflußkochen über Cu-Spänen destilliert und sofort verwendet.

¹² *H. J. Emeléus* und *N. Miller*, *J. Chem. Soc. [London]* **1939**, 819.

¹³ *B. J. Aylett*, *H. J. Emeléus* und *A. G. Maddock*, *J. Nucl. Inorg. Chem.* **1**, 187 (1955).

¹⁴ *E. Schnell* und *G. Wersin*, *Mh. Chem.* **92**, 647 (1961).

¹⁵ *G. Brauer*, „Handbuch präp. anorg. Chemie“. Stuttgart 1960, S. 609.

Siliciumtetrajodid: Darstellung aus Si-Pulver, dem etwas Cu-Pulver beigemischt wurde, bei 650° ¹⁶, 6; Reinigung durch Umkristallisation aus Benzol.

Organische Basen: Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyridin, α -Picolin, β -Picolin, Triäthylamin, Trimethylamin und Dimethylanilin wurden sorgfältig von gelöstem Wasser befreit. Sie wurden nach einwöchigem Stehen über Ätzkali unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und i. Vak. destilliert. Dieselbe Operation wurde ein weiteres Mal wiederholt und danach sofort die Umsetzung durchgeführt. Isochinolin, das bei Zimmertemp. fest ist, wurde beim Trocknen auf 35° gehalten.

α, α' -Dipyridyl wurde bei 100° i. Vak. getrocknet. Tetra-N-methyläthylendiamin wurde durch Methylierung von Äthylendiamin mit Ameisensäure und Formaldehyd hergestellt¹⁷ und analog dem Chinolin getrocknet.

Acetonitril: Acetonitril „reinst“ wurde mit P_2O_5 versetzt und nach 24stdg. Stehen abdestilliert. Nach Wiederholung dieser Operation wurde es sofort als Lösungsmittel für die Leitfähigkeitsmessungen verwendet.

Die Hydrochloride, -bromide und -jodide der organischen Basen, die zum Vergleich ihrer Röntgen-Pulverdiagramme mit denen der SiX_4 -Additionsprodukte hergestellt wurden, wurden aus einer Lösung desamins in Benzol oder Petroläther durch Einleiten von trockenem Halogenwasserstoff hergestellt. Nach Dekantation und mehrmaligem Auswaschen der Salze mit frischem Lösungsmittel wurde der Rest des Lösungsmittels i. Vak. entfernt.

Durchführung der Reaktionen

Zur benzol. Lösung des Siliciumtetrahalogenides wurde unter Rühren eine benzol. Lösung desamins gegeben, wobei die Temp. des Kolbens unter 50° gehalten wurde. Nach 1stdg. Rühren wurde der gebildete Niederschlag durch Neigen des Kolbens durch eine mit Schliiff verbundene Glasfritte filtriert, mit Benzol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die letzten Spuren Benzol wurden danach i. Vak. entfernt.

Bei allen Operationen wurde streng auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet. Sämtliche Manipulationen, wie Einfüllen der Wägegläschen, Herstellung der Lösungen in den zum Einfüllen in die Apparatur benötigten Tropftrichter, Entfernen des Niederschlages aus der Fritte, Vorbereitung zur Analyse und Füllen der Mark-Röhrchen erfolgten im Manipulator in mit P_2O_5 getrocknetem N_2 .

Analysenmethoden

Zur Halogenbestimmung wurde das die Einwaage enthaltende Wägegläschen unter Wasser geöffnet und nach vollendeter Hydrolyse das Halogen in schwefelsaurer Lösung potentiometrisch mit $AgNO_3$ titriert.

Die Si-Bestimmung erfolgte nach Hydrolyse als SiO_2 .

Da die C-, H- und N-Bestimmungen mikroanalytisch durch Verbrennung außerhalb des Institutes durchgeführt wurden, war eine vollkommene Fernhaltung von Feuchtigkeit nicht immer gewährleistet.

Zur Identifizierung desamins wurden die Verbindungen mit KOH hydrolysiert und mit Äther ausgeschüttelt. Das im Äther verbliebene Amin wurde aus Alkohol oder Wasser als Pikrat gefällt, mehrmals umkristallisiert und durch Schmp. identifiziert.

¹⁶ R. Schwarz und A. Pflugmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1062 (1942).

¹⁷ C. Weygand, „Organisch-chemische Experimentierkunst“, Leipzig 1948, S. 370.

Röntgen-Pulverdiagramme

Die Substanzen wurden in 0,3 mm Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Cu-K α -Strahlung, Kamera $r = 57,3$ mm.

Jede der Verbindungen weist ein eigenes Diagramm auf (Abb. 1).

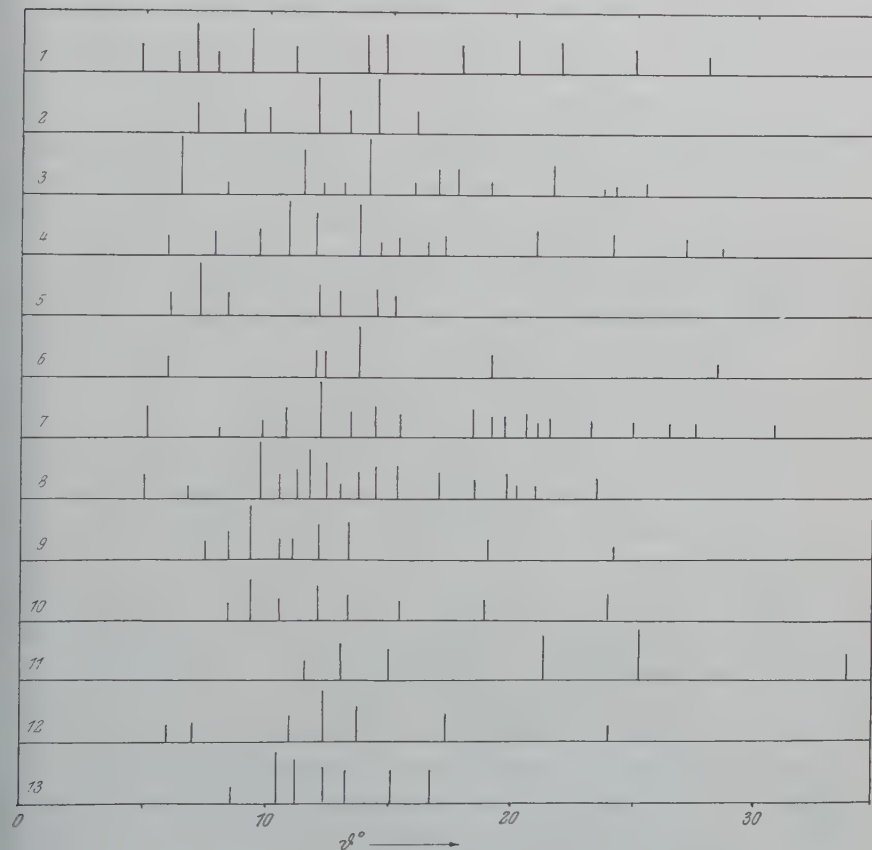


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme

- | | |
|--|--|
| 1 $\text{SiCl}_4(\text{Isochinolin})_2$ | 8 Isochinolin $\cdot$ HBr |
| 2 Isochinolin $\cdot$ HCl | 9 $\text{SiJ}_4(\text{Isochinolin})_2$ |
| 3 $\text{SiCl}_4(\beta\text{-Picolin})_2$ | 10 Isochinolin $\cdot$ HJ |
| 4 $\beta\text{-Picolin} \cdot \text{HCl}$ | 11 SiJ_4 |
| 5 $\text{SiCl}_4(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})$ | 12 $\text{SiJ}_4(\text{Dipyridyl})_2$ |
| 6 $\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl} \cdot 2\text{HCl}$ | 13 $\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl} \cdot 2\text{HJ}$ |
| 7 $\text{SiBr}_4(\text{Isochinolin})_2$ | |

Während die Verbindungen des Typus SiX_4B_2 ein vom Hydrohalogenid des Amins verschiedenes Diagramm aufweisen, zeigen die Verbindungen SiJ_4B_4 ein sehr ähnliches Diagramm wie die entsprechenden Hydrojodide.

Eine Reaktion mit Acetonitril konnte nicht festgestellt werden. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnte $\text{SiCl}_4(\text{Pyridin})_2$ wieder zurückgewonnen und durch Pulverdiagramm identifiziert werden.

Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	%	C	H	N	Si	Hal
SiCl ₄ (Isochinolin) ₂	farblos	ber.	50,48	3,30	6,54	6,55	33,12
		gef.	51,44	3,61	6,54	6,45	33,15
SiCl ₄ (β-Picolin) ₂	farblos	ber.				7,77	39,82
		gef.				7,80	39,31
SiCl ₄ (α,α'-Dipyridyl)	farblos	ber.				8,59	43,42
		gef.				8,48	42,95
SiBr ₄ (Isochinolin) ₂	farblos	ber.	35,70	2,32	4,63	4,63	52,80
		gef.	36,10	2,38	4,55	4,46	52,15
SiJ ₄ (Isochinolin) ₄	gelb-braun	ber.	41,00	2,67	5,33	2,67	48,25
		gef.	40,40	2,90	5,20	2,60	48,05
SiJ ₄ (α,α'-Dipyridyl) ₂	feuerrot	ber.				3,31	59,68
		gef.				3,50	60,50

Spezifische Leitfähigkeiten der Lösung von
SiCl₄ (Pyridin)₂ in Acetonitril

SiCl ₄	ca. 0,05 Mole/l	5,0 · 10 ⁻⁶ Ohm
Pyridin	ca. 0,05 Mole/l	8,0 · 10 ⁻⁶ Ohm
SiCl ₄ (Pyridin) ₂	0,01 Mole/l	7,0 · 10 ⁻⁴ Ohm
Pyridin-HCl	0,02 Mole/l	5,0 · 10 ⁻⁴ Ohm

Weitere Reaktionen von SiCl₄ (Pyridin)₂

Durch Umsetzung mit BF₃-Ätherat konnten wir in den gebildeten kondensierten Gasen eine Fraktion nachweisen, die zwischen — 32° und — 28° siedet. Bei Angriff der Si—N-Bindung müßte sich aus der Verbindung [SiCl₂(NC₅H₅)₂]Cl₂ Dichlordifluorsilan SiF₂Cl₂ (Sdp. — 32° bis — 30°) bilden¹⁸.

Gef. Cl 51,2, MG 127. Ber. Cl 51,8, MG 137.

Mehrtägiges Rückflußkochen mit KCNS in Benzol, heißes Filtrieren und Abkühlen der Lösung ergibt Kristalle von Si(NCS)₄ (Pyridin)₂¹⁴, wie durch Analyse und Pulverdiagramm sichergestellt werden konnte. Während SiCl₄ nicht mit KJ reagiert⁶, konnte beim Versetzen einer Lösung von SiCl₄ (Pyridin)₂ in Acetonitril mit einer Lösung von KJ in Acetonitril, die sofortige Abscheidung eines Niederschlages beobachtet werden, der sich als KCl identifizieren ließ.

Auch bei Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von SiCl₄ und KJ in Acetonitril scheidet sich sofort KCl aus.

¹⁸ H. Grosse-Ruyken, Angew. Chem. **66**, 754 (1954).

Die Oxydationswirkung von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat

Von

Mohamed Zaki Barakat und Mohamed Fathy Abdel-Wahab

Aus dem Biochemistry Department der Faculty of Veterinary Medicine der Universität Kairo, Giza bei Kairo (Ägypten, VAR)

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Die Reaktionen von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit α -Aminosäuren, primären aliphatischen Aminen, Dicarbonsäuren, aliphatischen α -Hydroxysäuren und primären Alkoholen werden beschrieben. In allen diesen Fällen reagiert Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat als Oxydationsmittel und wird zu dem entsprechenden Diphenol reduziert.

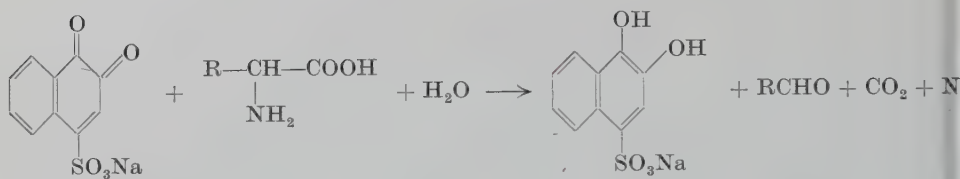
Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat wurde als Oxydationsmittel in einer titrimetrischen Bestimmungsmethode für Ascorbinsäure benutzt¹. Ferner wurde über die selektive Dehydrierung ungesättigter Alkohole mittels einiger stark oxydierender Chinone berichtet².

Wir haben die Reaktionen des Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonats mit α -Aminosäuren, primären aliphatischen Aminen, Dicarbonsäuren, aliphatischen α -Hydroxysäuren und primären Alkoholen untersucht.

Alle Ergebnisse stützen die Ansicht, daß Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat als Oxydationsmittel reagiert und dabei zu dem entsprechenden Diphenol reduziert wird. So setzen sich α -Aminosäuren unter Kettenverkürzung um 1 C-Atom zu Aldehyden um; z. B. bilden sich Acetaldehyd, Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd aus Alanin, Valin bzw. Leucin. Gleichzeitig werden CO_2 und NH_3 entwickelt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

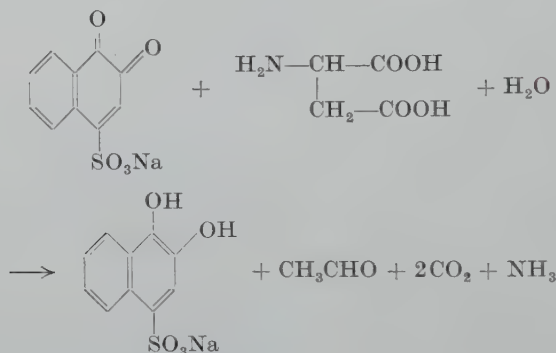
¹ M. Z. Barakat und S. K. Shehab, The Analyst **80**, 828 (1955).

² E. A. Braude, R. P. Linstead und K. R. Wooldrige, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 3070.

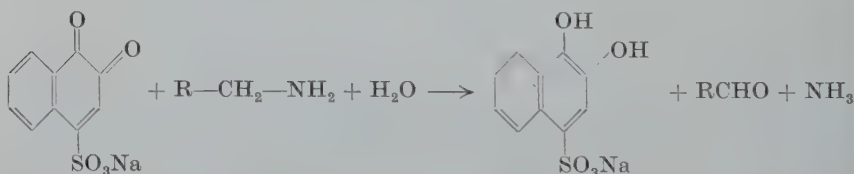


R = CH₃ (Alanin), CH(CH₃)₂ (Valin), CH₂CH(CH₃)₂ (Leucin).

Auch Asparaginsäure liefert Acetaldehyd, CO₂ und NH₃:

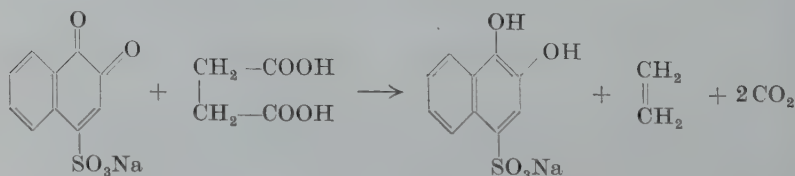


Primäre aliphatische Amine reagieren in heißer wäßriger Lösung mit Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat zu den entsprechenden Aldehyden ohne Kettenverkürzung; aus Äthylamin bzw. Benzylamin bilden sich Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd. Während der Reaktion wird NH₃ entsprechend der folgenden Gleichung entwickelt:

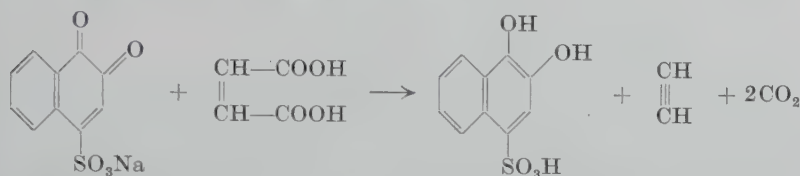


R = CH₃ (Äthylamin), C₆H₅ (Benzylamin).

In heißen wäßrigen Lösungen reagiert Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat auch mit gesättigten Dicarbonsäuren: Oxalsäure setzt sich hierbei zu CO₂, Malon- und Bernsteinsäure zu CO₂ und Äthylen um:



Im Falle der Malonsäure dimerisiert das primär gebildete Methylen spontan zu Äthylen. Mit den ungesättigten Dicarbonsäuren Malein- oder Fumarsäure erhält man Acetylen:



Diese Reaktionsweise ist der von N-Bromsuccinimid mit Maleinsäure³ analog, in welchem Falle das gebildete Acetylen augenblicklich zum Acetaldehyd weiterreagiert.

Die Oxydationswirkung des Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonats erinnert an die oxydierende Wirkung des N-Bromsuccinimids auf α -Aminosäuren⁴, primäre aliphatische Amine⁵ und Dicarbonsäuren³.

Aliphatische α -Hydroxysäuren, wie z. B. Milch- oder Mandelsäure, verhalten sich anomal gegen Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat: Bei der Umsetzung der Milchsäure konnte kein Acetaldehyd isoliert werden, obwohl dieser bei der Umsetzung von Milchsäure mit N-Bromsuccinimid gebildet wird. Gegenüber Mandelsäure verhält sich Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat wie N-Bromsuccinimid⁶ und liefert Benzaldehyd.

Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat oxydiert primäre aliphatische Alkohole, wie Äthyl- oder Benzylalkohol nicht. Obgleich es sich in diesem Falle von der Reaktionsweise des N-Bromsuccinimids unterscheidet⁵, oxydiert es jedoch Allylalkohol zu Acrolein.

Experimenteller Teil

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit α -Aminosäuren

a) 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,89 g Alanin (0,01 Mol) oder 1,17 g Valin (0,01 Mol) oder 1,31 g Leucin (0,01 Mol) in 50 ml destill. Wassers wurden $\frac{1}{2}$ Stde. lang im *Schönbergschen* Apparat⁷ destilliert. Das Destillat wurde in 50 ml einer alkohol. 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung aufgefangen. Ein gelber Niederschlag wurde erhalten, der sich nach dem

³ M. Z. Barakat, J. Pharm. Pharmacol. **4**, 582 (1952).

⁴ A. Schönberg, R. Moubasher und M. Z. Barakat, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2504.

⁵ M. Z. Barakat und G. M. Mousa, J. Pharm. Pharmacol. **4**, 115 (1952).

⁶ M. Z. Barakat und M. F. Abdel-Wahab, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5731 (1953).

⁷ A. Schönberg, R. Moubasher und A. Mostafa (Miss Said), J. Chem. Soc. [London] **1948**, 176.

Umkristallisieren aus Alkohol als das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (Schmp. 146°C), bzw. des Isobutyraldehyds (Schmp. 187°C) bzw. des Isovaleraldehyds (Schmp. 122°C) erwies. Der Mischschmelzpunkt mit authentischen Proben zeigte keine Depression. Ausb. 40% d. Th. CO₂ wurde durch die Trübung von Barytwasser, NH₃ durch Rotfärbung von *Nesslers* Reagens nachgewiesen.

b) 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,33 g Asparaginsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser. Der Ansatz wurde der oben beschriebenen Prozedur unterworfen. Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert, CO₂ und NH₃ wie oben nachgewiesen.

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit primären aliphatischen Aminen

2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,815 g Äthylaminhydrochlorid (0,01 Mol), oder 1,07 g Benzylamin (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben beschrieben behandelt. Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 146°C; Ausb.: 27%) bzw. Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 237°C; Ausb.: 28%) wurden durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert, NH₃ wie oben nachgewiesen.

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit Dicarbonsäuren

a) *Gesättigte Dicarbonsäuren*: 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,90 g Oxalsäure (0,01 Mol) oder 1,04 g Malonsäure (0,01 Mol) oder 1,18 g Bernsteinsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden in der gleichen Weise behandelt.

Im Falle der Oxalsäure wurde nur CO₂ während der Reaktion gebildet. In einem alkalisch gemachten Teil der Reaktionslösung wurde mittels des Phosphorwolframsäuretestes das dem Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat entsprechende Naphthdiol durch eine intensiv blaue Farbe nachgewiesen¹. In einem anderen Teil der Reaktionslösung wurde nach Hydrolyse Sulfid nachgewiesen.

In den Versuchen mit Malon- und Bernsteinsäure entfärbten die während der Reaktion entwickelten Gase sowohl eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung als auch Bromwasser, wodurch die Bildung von Äthylen angezeigt wurde³.

b) *Ungesättigte Dicarbonsäuren*: 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,16 g Malein- oder Fumarsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte isoliert werden. Beim Aufnehmen der Produkte in einer ammoniakal. Cu₂Cl₂-Lösung schied sich das rote Cu(I)-Acetylid ab. CO₂ wurde wie oben nachgewiesen.

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit α -Hydroxysäuren

2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,52 g Mandelsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 237°C) wurde durch Schmelz-

und Mischschmelzpunkt identifiziert. Ausb.: 29%. CO_2 wurde wie oben nachgewiesen.

Mit Milchsäure konnte kein Hydrazon isoliert werden.

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat
mit primären Alkoholen

2.60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0.01 Mol), 10 ml Äthylalkohol oder 10 ml Benzylalkohol oder 10 ml Allylalkohol, 25 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Bei den Versuchen mit Äthyl- bzw. Benzylalkohol konnte kein Hydrazon isoliert werden. Beim Versuch mit Allylalkohol wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acroleins (Schmp. 165°C) erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Ausb.: 45%.

Über die Tautomerie aromatischer Sulfonamide

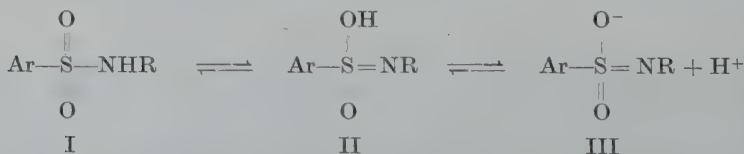
Von

K. Bertil Sandell*

(Eingegangen am 22. August 1961)

Die Tautomerie aromatischer Sulfonamide wurde durch Bestimmung ihrer Verteilung in den Systemen Äthyläther/Wasser und Chloroform/Wasser untersucht. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten zeigt, daß nicht substituierte und gewisse monosubstituierte Sulfonamide in Lösung ganz oder teilweise als Sulfhydroxyform vorliegen.

Es ist bekannt, daß nicht substituierte und monosubstituierte aromatische Sulfonamide in wäßriger Lösung sich als Säuren verhalten. Nach älterer Auffassung wird bei der Dissoziation ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom direkt abgespalten, wobei die negative Ladung des gebildeten Anions am Stickstoffatom lokalisiert wird. Nach modernerer Anschauung faßt man das Anion als die ionisierte, tautomere Form des Sulfonamides mit der negativen Ladung an der Sulfongruppe auf¹. Man kann also erwarten, daß die nicht dissoziierte tautomere Form in geeigneten Lösungsmedien vorhanden ist. Das nachstehende Schema zeigt die Stufen der Dissoziation.



Das System ist mit der Tautomerieumlagerung und Dissoziation gewisser Verbindungen mit CO—NH-Gruppen analog.

* Jetzige Anschrift: Kliniskt Kemiska Centrallaboratoriet, Lunds Lasarett, Lund, Schweden.

¹ E. E. Turner und M. M. Harris, Organic Chemistry, S. 142, 144. London: Longmans, Green and Co. 1952.

Es ist die Absicht dieser Arbeit, die Anwesenheit der nicht dissoziierten Sulfhydroxyform (II) in Lösungen nachzuweisen. Hierbei ist eine Methode verwendet worden, die sich auf die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Wasser und zwei verschiedenen Lösungsmitteln gründet^{2, 3}.

Experimenteller Teil

Von den in Tab. 1 aufgenommenen Substanzen wurden die Verbindungen Nr. 2—6 aus Benzolsulfonylchlorid und Amin dargestellt⁴. Die übrigen Substanzen waren analysenreine oder pharmazeutische Produkte, von denen diejenigen, welche extrem niedrige oder hohe Verteilungskoeffizienten hatten, von Verunreinigungen sorgfältig befreit wurden. Der Äther und das Chloroform wurde kurz vor der Anwendung destilliert. Hinsichtlich Nomenklatur, Strukturformeln und Eigenschaften der verwandten Sulfonamide wird auf den „Merck Index“⁵ und auf die Monographie von Northey⁶ hingewiesen.

Um minimale Ionisierung der gelösten Verbindungen zu erreichen, wurde in gewissen Fällen der pH-Wert in der Wasserphase mit Säure oder Puffer justiert. Für die Verbindungen Nr. 7, 9 und 25 wurde deshalb der pH-Wert auf ca. 1 und für die Verbindungen Nr. 12, 14, 15, 17, 18 und 19 auf 3,5 eingestellt. Der Ionisationsgrad von Mono-, Di- und Trichloressigsäure in der Wasserphase wurde aus den Dissoziationskonstanten $1,5 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-2}$ bzw. 0,2 (25°) berechnet.

Die Verteilungskoeffizienten wurden durch Schütteln der zu verteilenden Verbindung mit Wasser und Lösungsmittel bei 25° bestimmt. Die Konzentrationen der gelösten Verbindungen wurden in beiden Phasen photometrisch (aromatische Verbindungen), titrimetrisch (Chloressigsäuren) oder gravimetrisch bestimmt. Die maximale Konzentration der aromatischen Verbindungen in der organischen Phase war 2 mg/ml. Die Fehlergrenzen für die Bestimmungen überschreiten bei den meisten Verbindungen nicht $\pm 5\%$.

Diskussion

Frühere Arbeiten^{2, 3} ergaben, daß das Verhältnis $K_{(C_2H_5)_2O}/K_{CHCl_3}$ für Verbindungen ohne OH-Gruppen mit stabiler Struktur niedriger war als 0,5, während der Wert des Quotienten für sämtliche untersuchten Verbindungen mit freien OH-Gruppen höher war als 4,4. Werte höher als 0,5 wurden bei gewissen im Amid-Iminolgleichgewicht vorliegenden Verbindungen gefunden. Die Resultate zeigen, daß die angewandte Methode für den Nachweis von Tautomeriegleichgewichten, in welchen eines der Tautomeren eine freie OH-Gruppe enthält, verwendet werden kann.

² K. B. Sandell, Naturwiss. **42**, 605 (1955).

³ K. B. Sandell, Mh. Chem. **89**, 36 (1958).

⁴ A. I. Vogel, Practic. Org. Chem., S. 651, 653. London: Longmans, Green and Co. 1956.

⁵ The Merck Index of Chemicals and Drugs, 7. Aufl. Merck and Co., Inc. Rahway: 1960.

⁶ E. H. Northey, The Sulfonamides and Allied Compounds. New York: Reinhold Publ. Corp. 1948.

In Tab. 1 ist der Quotient $K_{(C_2H_5)_2O}/K_{CHCl_3}$ für eine Anzahl von Sulfonamiden und Vergleichssubstanzen angegeben. Es geht aus diesen Werten hervor, daß die Sulfonamide Nr. 1, 7—11 und 13 ganz oder teil-

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten aromatischer Sulfonamide und einiger Vergleichssubstanzen in den Systemen Chloroform/Wasser und Äthyläther/Wasser bei 25°.

Nr.	Gelöste Verbindung	K_{CHCl_3}	$K_{(C_2H_5)_2O}$	$\frac{K_{(C_2H_5)_2O}}{K_{CHCl_3}}$
1	Benzolsulfonamid	0,571	1,99	3,5
2	N-Methylbenzolsulfonamid ..	20,4	6,34	0,31
3	N-Dimethylbenzolsulfonamid	492	14,3	0,03
4	N-Äthylbenzolsulfonamid ...	59	12,8	0,22
5	N-Diäthylbenzolsulfonamid ..	4500	165	0,04
6	Benzolsulfanilamid	740	415	0,56
7	N-Hydroxybenzolsulfonamid	0,151	6,57	43,5
8	p-Toluolbenzolsulfonamid ...	2,70	4,68	1,73
9	Sacharin	0,863	3,95	4,6
10	Sulfanilamid	0,0236	0,142	6,0
11	Sulfaguanidin	$6,27 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	3,9
12	Sulfacarbamid	$6,94 \cdot 10^{-3}$	0,0563	8,1
13	Sulfathiocarbamid	0,167	2,36	14,1
14	Sulfacetamid	0,758	0,212	0,28
15	Sulfathiazol	0,176	0,103	0,59
16	Sulfapyridin	1,14	0,554	0,48
17	Sulfamerazin	2,80	0,653	0,23
18	Sulfamethazin	4,52	0,870	0,19
19	Sulfaisodimidin	0,204	0,0864	0,42
20	Methylbenzolsulfonat	945	52	0,06
21	Succinimid	0,054*	0,038*	0,70
22	Phthalimid	12,0	10,8	0,90
23	Isatin	1,71	2,06	1,20
24	Phenylharnstoff	0,190	0,551	2,90
25	Diäthylbarbitursäure	0,846	4,25	5,0
26	Monochloracetamid	0,11*	0,094*	0,85
27	Trichloracetamid	2,02*	12,0*	5,9
28	Monochloressigsäure	0,045	2,6	58
29	Dichloressigsäure	0,13	29	220
30	Trichloressigsäure	0,15	43	290

Ein Sternchen * gibt an, daß der Verteilungskoeffizient bei 21° bestimmt worden ist.

weise als Sulphydroxyform in den organischen Lösungsmitteln vorliegen. Die Verbindung Nr. 12, Sulfacarbamid, liegt auch als Hydroxyform vor; es kann aber nicht entschieden werden, welche der zwei denkbaren Hydroxytautomere (Sulphydroxy- oder Iminolform) überwiegt. Die Verbindungen Nr. 3, 5 und 20 können nicht als Hydroxyform existieren. Die Quotienten sind demgemäß niedriger als 0,5. Die Werte für die übrigen Sulfon-

amide zeigen, daß diese nicht oder nur zu einem kleinen Teil als Sulfhydroxytautomere mit freien OH-Gruppen vorliegen. Es ist aber theoretisch möglich, daß die Tautomeriegleichgewichte für die Verbindungen Nr. 14—19 zu Gunsten der Sulfhydroxyform verschoben sind. Die niedrigen Werte könnten also dadurch erklärt werden, daß die OH-Gruppen intramolekular, als Chelat, gebunden sind³.

Die Vergleichssubstanzen Nr. 21—27 sind untersucht worden, um die Methode auf solche Verbindungen zu prüfen, von denen angenommen wird, daß sie im Amid-Iminolgleichgewicht vorliegen. Für die Verbindungen Nr. 21—23, 26 und 27 gibt es in der Literatur keine sicheren, experimentell verifizierten Beweise für die Existenz derartiger Gleichgewichte. Die Werte in der Tabelle zeigen, daß sie alle ganz oder teilweise in der Iminolform vorkommen. Mono- und Trichloracetamid kommt in relativ hoher Konzentration in dieser Form vor, welches bemerkenswert ist, da verschiedene Untersuchungsmethoden ergeben haben, daß der Amidform anderer Carbonsäureamide in Lösung ganz überwiegt^{1, 7}.

Die angewandte Methode kann aus verschiedenen Gründen nicht für genaue quantitative Bestimmungen von Tautomeriegleichgewichten benutzt werden. Es ist u. a. unmöglich, den Quotienten $K_{(C_2H_5)_2O}/K_{CHCl_3}$ für die reinen Tautomeren zu bestimmen oder berechnen. Man kann auch nicht das Verhältnis der Tautomeriegleichgewichte in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmen. Außerdem ändert sich der Quotient mit dem Dissoziationsvermögen der OH-Gruppe, wie aus den hohen Werten für die Chloressigsäuren hervorgeht. Für Untersuchungen von Tautomeriegleichgewichten der Sulfonamide scheint aber die Methode zur Zeit die zuverlässigste zu sein.

⁷ C. A. Grob und B. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1794 (1955).

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 20. Mitt.:¹

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)*

Von

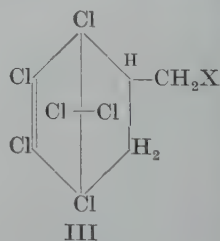
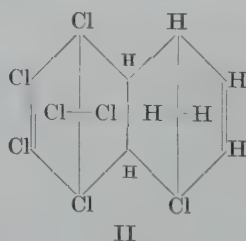
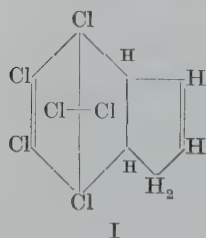
R. Riemschneider, F. Herzel und H. J. Koetsch²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 8. August 1960)

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IV) läßt sich sowohl durch Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff aus 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-norbornenen (III) als auch durch Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Allen erhalten.

Viele aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Verbindungen synthetisierte Addukte zeigen eine bemerkenswerte Alkalistabilität, z. B. I—III. In den 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]heptenen-(5) (IIIa—c) ist auch das exocyclisch gebundene Halogen verhältnismäßig reaktionsträge. Weder die Chlormethylverbindung IIIa noch die Jodverbindung IIIc tauschen mit NaJ bzw. NaCl in Aceton



a : X = Cl
b : X = Br
c : X = J

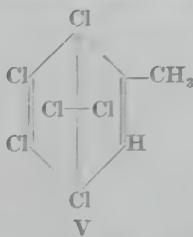
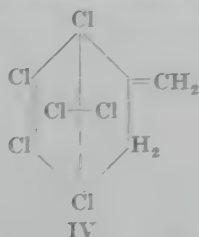
¹ 19. Mitt., Dtsch. Bund. Pat.-Anm. R 24 443 IVb/12o vom 24. Nov. 1958; 17. und 18. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 22, 41 (1960); 16. Mitt., l. c.¹⁰.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

* Auf Wunsch der Autoren erscheint die Arbeit erst im Herbst 1961.

Halogen aus. Bei Versuchen der Ätherbildung aus der Brommethylverbindung IIIb und Natriumäthylenglykolat wurde das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen. Aus der Jodmethylverbindung läßt sich keine *Grignard*-Verbindung herstellen. E. K. Fields² hat beim Versuch der Halogenabspaltung aus IIIa und IIIb keine definierten Produkte isolieren können.

Es erscheint also bemerkenswert, daß sich unter bestimmten Versuchsbedingungen doch eine selektive Dehydrohalogenierung von III erreichen läßt, bei der das Hexachlorbicyclohepten-System intakt bleibt. Alle untersuchten III-Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Na-Glykolat in Dioxan unter Abspaltung von 1 Mol Halogenwasserstoff in sehr guter



Ausbeute ein farbloses, alkali- und thermostabiles Produkt der Summenformel $C_8H_4Cl_6$ vom Siedepunkt $105-107^\circ$ bei 0,8 mm, das Coniferengeruch zeigt. Die Ausbeute an $C_8H_4Cl_6$ betrug, ausgehend von IIIa, b, c: 94, 88 bzw. 70%. Daß unter den genannten Bedingungen tatsächlich nur das in der 2-Halogenmethyl-Gruppe stehende Halogen (Cl, Br oder J) abgespalten wird, geht nicht nur daraus hervor, daß aus allen drei III-Verbindungen ein 6 Cl enthaltendes Abspaltungsprodukt gewonnen wird, sondern auch daraus, daß in der Reaktionslösung von IIIb bzw. IIIc nur Br^- -Ionen bzw. nur J^- -Ionen nachgewiesen werden konnten. Im Reaktionsprodukt läßt sich ferner Glykol nachweisen.

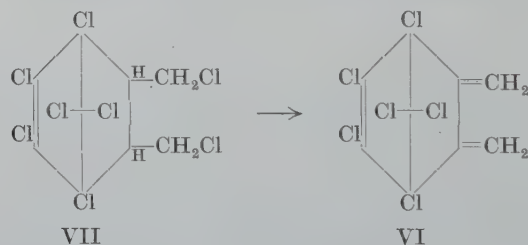
Die Abspaltungsgeschwindigkeit der Halogene nimmt von IIIa zu IIIc hin ab. Für die mit zunehmender Größe des Halogenatoms erschwerte Halogenwasserstoff-Abspaltung, in die das tert. H-Atom am C_2 verwickelt ist, dürften sterische Verhältnisse verantwortlich sein. Das für den Beginn der Reaktion wichtige H-Atom ist „eingekellt“.

Für $C_8H_4Cl_6$ haben wir auf Grund seiner Entstehung außer Formel IV, die sich, wie im folgenden gezeigt wird, als richtig erwies, noch die Formel V in Betracht gezogen. Die Entscheidung zugunsten von IV ließ sich vor allem auf Grund von Synthesversuchen zusammen mit IR-spektroskopischen Untersuchungen treffen: Die Zweitsynthese von IV gelang durch Umsetzung von Allen mit Hexachloreyclopentadien im Rohr bei 130° .

² J. Amer. Chem. Soc. 76, 2769 (1954).

Im IR-Spektrum von $C_8H_4Cl_6$ erscheint eine Unterscheidung zwischen IV und V auf Grund der Feststellung der Lage der γ -(CH)-Schwingungen möglich (cyclisch im allgemeinen 840 cm^{-1} , semicyclisch im allgemeinen $885\text{--}890\text{ cm}^{-1}$). Bei $C_8H_4Cl_6$ treten im Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} zwei Banden auf, die an sich auch in dem Ausgangsprodukt IIIa zu beobachten sind, beide in geänderter Lage. Die Bande bei 884 cm^{-1} ist relativ stärker als in dem Ausgangschlorid. Man kann sie daher, obgleich die Vergleichssubstanzen (Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$) alle etwas stärkere γ_{CH} -Banden aufweisen, als Indiz für das Vorliegen einer semicyclischen Doppelbindung ansehen.

Eine Charakterisierung der semicyclischen Doppelbindung in IV gelang durch Addition von Chlor und Brom unter verschiedenen Bedingungen sowie durch „Anlagerung“ von salpetriger Säure. IV ist sowohl gegen Alkalien als auch gegenüber Säuren sehr stabil, im Gegensatz zu VI, das sich durch Abspaltung von 2 Mol HCl aus VII darstellen läßt:



Für VI ist kürzlich von O. Frensch und Mitarbeitern⁴ sowie auch von amerikanischen Autoren⁵ hohe Polymerisationsfreudigkeit nachgewiesen worden.

Experimenteller Teil

2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IV)⁶

a) aus 2-Halogenmethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (IIIa).

In ein Gemisch von 60 ml absol. Dioxan und 24 g (0,387 Mol) Äthylenglykol wurden 2 g (0,087 g-Atom) Na eingetragen und unter Erwärmen aufgelöst. Darauf wurde eine Lösung von 28 g (0,08 Mol) IIIa vom Schmp. 55° ,⁸ in 70 ml absol. Dioxan zugegeben und 2—3 Stdn. gekocht. Anschließend

⁴ Privatmitteilung.

⁵ P. E. Hoch und J. M. Clegg, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5413 (1959).

⁶ Für Herstellung und Verwendung dieser Verbindung(en) ist Patentschutz beantragt worden¹. Die Vorschriften sind unserer Anmeldung entnommen.

⁷ R. Riemschneider und H. J. Koetsch, 18. Mitt., Mh. Chem. **91**, 41 (1960).

⁸ R. Riemschneider, Mitt. Physiol. chem. Inst. Bln. R 18, Juni 1948; erneut veröffentlicht in Z. angew. Entomol. **48**, 301 (1961).

wurde das Dioxan weitgehend abdestilliert und der Rest 2mal mit je 80 ml Äther extrahiert. Die äther. Phase wurde dann mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der anschließenden Destillation wurden 23 g IV (94% d. Th.) als farbloses Öl vom Sdp.₂: 118–120° bzw. Sdp._{0,8}: 105–107°, n_D^{22} : 1,5620 gewonnen.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ (312,86). Ber. C 31,0, H 1,3, Cl 67,8.

Gef. C 31,0, H 1,3, Cl 67,6.

Aus 12 g (0,39 Mol) Äthylenglykol und 1 g Na in 40 ml Dioxan und 15,5 g (0,04 Mol) IIIb vom Schmp. 77–78°^{7,8} in 40 ml Dioxan wurden durch 12stdg. Kochen und nach Aufarbeitung wie oben 11 g (88% d. Th.) IV gewonnen; aus 18 g (0,04 Mol) IIIc vom Schmp. 109–110°⁷ durch 32stdg. Kochen analog 9,5 g (70% d. Th.) IV.

b) aus Hexachlorcyclopentadien und Allen

24 g (0,12 Mol) 2,3-Dibrompropen-1 vom Sdp. 142–143°⁹ wurden langsam zu einem Gemisch von 25 g Zinkstaub, 200 ml Äther und 20 ml Methanol zugetropft und das entweichende Gas in einem mit flüssiger Luft gekühltem Einschlußrohr aufgefangen, in das vorher 27,3 g (0,1 Mol) Hexachlorcyclopentadien gegeben worden waren. Nach Beendigung der Allenentwicklung wurde das Rohr zugeschmolzen, allmählich auf 130° erwärmt und 15 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Der Inhalt wurde dann im Vak. fraktioniert. Nach dem Übergehen geringer Mengen nicht umgesetzten Hexachlorcyclopentadiens destillierte das Reaktionsprodukt bei 2 mm zwischen 118 und 121° über; nach Redestillation: $n_D^{22} = 1,5620$. Ein Teil redestillierten Adduktes erstarrte wachsartig (bei Handwärme wieder zerfließend). Der wachsartige Anteil erwies sich, bei geringfügig abweichendem Brechungsindex (n_D^{20} : 1,5556), nach seinem IR-Spektrum als identisch mit den öligen Anteilen (IV).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_6$ (312,86). Ber. C 31,0, H 1,3, Cl 67,8.

Gef. C 31,1, H 1,25, Cl 67,7.

Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Versuch ist in unserem Laboratorium 1955 im Rahmen von Untersuchungen über die Stabilität von Chlorverbindungen in fl. NH_3 durchgeführt worden: Das Addukt IV spaltet auch nach 3jährigem Stehen in fl. NH_3 kein Cl ab¹⁰. — Dieser Hinweis erscheint notwendig, da IV inzwischen, unabhängig von uns, auch von H. Pledger¹¹ synthetisiert worden ist.

Additionsreaktionen des 2-Methylen-1,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2.2.1]-heptens-(5) (IV)

a) Halogenadditionen

Die unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführten Chlorierungen führten zu Reaktionsprodukten, denen nach Analysen die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_8$ ⁶ zukommt; entsprechend resultierten bei Bromierungen Produkte der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_6$:

10 g (0,032) Mol IV wurden im Quarzkolben bei Raumtemp. unter UV-Bestrahlung nach Zusatz katalytischer Mengen von Jod und Eisen 12 Stdn. chloriert (keine HCl-Entwicklung). Das Reaktionsprodukt wurde in Äther

⁹ S. Gustavson und N. Demjanov, J. prakt. Chem. [2] **38**, 202 (1920).

¹⁰ Z. Naturforsch. **16b**, 2 (1961), Mitt. v. 11. 5. 1959.

¹¹ J. org. Chem. **25**, 278 (1960).

neutral gewaschen und im Vak. destilliert, wobei 10,8 g (88% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles vom Sdp.₂: 152—155° erhalten wurden, das nach mehreren Std. wachsartig erstarrte.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77). Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 74,0.

Die analoge Chlorierung von 10 g IV (0,032 Mol) unter Erhöhung der Reaktionstemp. auf 150° führt zu 10,5 g (86% d. Th.) eines schwach gelb gefärbten Öles vom Sdp.₂ 157—160°, n_D^{22} : 1,5793.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77) Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 74,2.

24,8 g (0,08 Mol) IV wurden in 50 ml CCl_4 mit 44 g (0,32 Mol) SO_2Cl_2 unter Zusatz von 150 mg Benzoylperoxyd 25 Std. gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des restlichen Sulfurylchlorids wurde mit Äther neutral gewaschen und im Vak. destilliert. Hierbei wurden 22,5 g (74% d. Th.) eines schwach gelblichen Öles vom Sdp.₂ 159—160° und n_D^{22} : 1,5723 erhalten.

$C_8H_4Cl_8$ (383,77). Ber. Cl 74,0. Gef. Cl 73,6.

Testversuche mit diesen $C_8H_4Cl_8$ -Präparaten und verwandten Verbindungen sind in der 19. Mitt.¹ beschrieben worden.

3,1 g (0,01 Mol) IV wurden sowohl in Eisessig als auch in Substanz bei Zimmertemp. unter UV-Bestrahlung erschöpfend bromiert. Nach Neutralwaschen des in Äther gelösten Reaktionsproduktes mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden in 93- bzw. 72proz. Ausb. 4,4 bzw. 3,4 g eines gelblichen Öles vom n_D^{22} : 1,5992 gewonnen.

$C_8H_4Br_2Cl_6$ (472,7). Ber. Cl 44,95, Br 34,0.
Gef. Cl 44,6, Br 34,2.

b) Umsetzung von IV mit salpetriger Säure

15,5 g (0,05 Mol) IV wurden in 80 ml Ligroin gelöst und mit einer gesätt. Natriumnitritlösung unterschichtet. Beim Ansäuern mit Eisessig perlte die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch die Ligroinlösung. Nach 2 Tagen wurde die blaugrün gefärbte Ligroinphase abgetrennt, 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es wurden 16,8 g (90% d. Th.) eines grünblauen Öles vom n_D^{22} : 1,5649 erhalten. Die Elementaranalyse ergab: 26,2 bis 27,5% C, 1,2 bis 1,5% H, 3,75% N und 61,6% Cl, was etwa der Aufnahme von 1 Mol HNO_2 entspricht.

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 22. Mitt.:¹

Über die Herstellung von 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bishydroxymethylen-(2.3)*

Von

R. Riemschneider, H. Gallert und P. Andres²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 8. August 1960)

1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (I) läßt sich sowohl durch direkte Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (II) und Buten-(2)-diol-(1,4) (III) wie auch durch LiAlH_4 -Reduktion von 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV), IV-Anhydrid oder IV-Estern in guter Ausbeute gewinnen.

Die vielseitigen Möglichkeiten der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (II) mit ungesättigten Verbindungen der verschiedensten Art, wie reinen Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, Äthern, Estern, Säureanhydriden u. a., sind in unseren Laboratorien auf breiter Basis überprüft und in einer zusammenfassenden Arbeit veröffentlicht worden³. Im folgenden wird über einen Spezialfall der Adduktbildung mit II berichtet.

Im Laufe unserer Untersuchungen machten wir die Beobachtung, daß bei Umsetzungen von II mit ungesättigten Verbindungen, deren funktionelle Gruppen über sog. „aktive“ Wasserstoffatome verfügen, Chlorwasserstoff auftrat. Diese Nebenreaktion kann je nach Zeit- und Temperaturbedingungen zur teilweisen und schließlich zur völligen Zerstörung der eingesetzten Reaktionspartner führen. Die „Beweglichkeit“ der Protonen kann einmal in der Natur der Atomgruppierung allein (z. B. COOH -

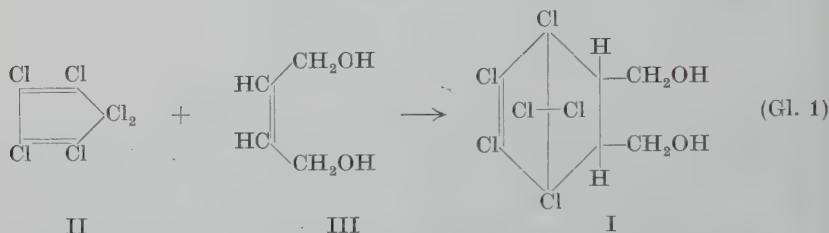
* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Herbst 1961.

¹ 21. Mitt., Dtsch. Bund. Pat. 1 081 886 vom 2. 5. 1958.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ 17. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 22 (1960). Über Allen und II vgl. 20. Mitt., Mh. Chem. **92**, 1070 (1961).

Gruppe) oder zusätzlich durch Temperatureinwirkung bedingt sein (z. B. CH_2OH -Gruppe). Diese Erscheinungen haben wir am Buten-(2)-diol-(1,4) (III) und anderen, mehr als eine CH_2OH -Gruppe tragenden Phlo-dienen⁴ eingehend studiert. Die Umsetzung von II und III gemäß Gl. 1



wurde in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel als Reaktionsmedien durchgeführt. Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln sowie Verzicht auf Lösungsmittel (Tab. 1) überhaupt führte zu der bereits erwähnten

Tabelle 1. Reihenversuche gemäß Gl. 1

Lfd. Nr.	Reaktionsbedingungen				HCl- Nach- weis	Ausb. % d. Th.	Reaktionsprodukt (Zustand)
	Me- thode	Reaktionsmedium (Lösungsmittel)	Temp. ° C	Zeit Std.			
1	A	—	120	14	+	—	amorph
2	A	Benzol	120	16	+	3	amorph mit krist. teilen
3	A	Toluol	140	16	+	3	ditto
4	A	Xylol	160	16	+	4	ditto
5	A	Dioxan	100	8	+	5	ölig bis amorph
6	A	Tetrahydrofuran	120	4	+	5	ölig bis amorph
7	A	Tetrahydrofuran	100	30	+	10	teils amorph, teils kristallin
8	A	Tetrahydrofuran	80	14	+	25	ditto
9	B	Tetrahydrofuran	64	30	—	20	unvollst. Umsetzg.
10	B	Dioxan	101	28	—	53	kristalline Lösg.
11	C	Dioxan	125	24	—	65	kristallin (I)
12	C	Dioxan	140	15	—	72	kristallin (I)
13	C	Tetrahydrofuran	150	16	—	70	kristallin (I)

A = Einschlußrohr (Nickel). B = Offenes Reaktionsgefäß (Glas). C = Einschlußrohr (Spezialglas).

In allen Fällen wurden 0,05 Mol II und 0,05 Mol III verwendet. Im exper. Teil ist Ansatz Nr. 12 beschrieben.

Der kristalline Bestandteil der nach Meth. C hergestellten Reaktionsprodukte ist identisch mit dem nach Gl. 1 zu erwartenden I, während bei Meth. B ein Teil der kristallinen Produkte aus der cyclischen Ätherverbindung besteht, die durch Wasserabspaltung zwischen nachbarständigen CH_2OH -Gruppen entsteht.

⁴ Unveröffentlichte Versuche.

Nebenreaktion, dem Auftreten von Chlorwasserstoff und den sich daraus ergebenden beträchtlichen Einbußen an Ausbeute bis zur völligen Verhinderung des gewünschten Reaktionsablaufes. Diese Erscheinung — als Folge von Nebenreaktionen des Hydroxylwasserstoffes von III mit den Chloratomen von II — konnte durch die Benutzung von cyclischen Äthern wie Dioxan und Tetrahydrofuran vermieden werden: Tab. 1, lfd. Nr. 11 bis 13. Es kann angenommen werden, daß die freien Elektronenpaare der Äther-Sauerstoffatome durch ihren nucleophilen Charakter für eine Einschränkung der Protonenbeweglichkeit an den Hydroxylgruppen des Philodiens III verantwortlich sind und somit die reaktive Einwirkung der Protonen auf die Chloratome von I verhindern. Da die Reaktionstemperaturen z. T. beträchtlich über den Siedepunkten der verwendeten Lösungsmittel lagen, wurden die Umsetzungen z. T. in geschlossenen, druckstabilen Reaktionsgefäßen aus Metall (Nickel) und aus Spezialglas durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß nur Glas und Porzellan einen störungsfreien Ablauf der Adduktreaktion zuließen, während die Anwesenheit von Metall, in unserem Fall Nickel, ebenfalls zur Bildung von Chlorwasserstoff und somit zur Zerstörung der Additions Komponenten führte. Der Anlaß zu dieser Nebenreaktion dürfte hier in dem katalytischen Einfluß des Nickelmetalles zu suchen sein.

Bisher haben wir das für die Synthese von Thiodan-Isomeren wichtige Diol I im Laboratorium auf einem anderen Wege dargestellt⁶, und zwar aus 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV), IV-Anhydrid oder dem IV-Monomethylester und IV-Dimethylester durch Reduktion mit LiAlH_4 . Die kontaktkatalytische Reduktion des Dimethylesters von IV mit Wasserstoff im Bereich von 200—250 Atm. H_2 -Druck und 180—220° unter Verwendung von Kupfer-Chrom-Oxyd ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$) als Katalysator ließ sich nicht realisieren⁷. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich — wie zu erwarten — Ester der Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) kontaktkatalytisch ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$) mit Wasserstoff unter 250 Atm. Druck und bei 200° glatt zur analogen Diol-Verbindung V vom Schmp. 86° reduzieren lassen^{8,11}.

Experimenteller Teil

1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (I)

a) aus Hexachlorcyclopentadien (II) und Buten-(2)-diol-(1,4) (III) (Tab. 1, lfd. Nr. 12) 13,6 g (0,05 Mol) II vom Sdp.₁₅: 115—116° und 4,4 g (0,05 Mol) III vom Sdp.₁₄: 131—133° wurden zusammen mit 15 cm³ Dioxan in einem Glas-

⁶ R. Riemschneider, I. c.¹.

⁷ Das seinerzeit nach Orientierungsversuchen formulierte Beispiel 6 der zitierten Patentschrift ist jetzt zu streichen.

⁸ R. Riemschneider, F. Franco, R. Schlepegrell, B. Götze und R. Remke, Botyu-Kagaku, Kyoto [Sci. Insect Control] 26, 3 (1961).

druckgefäß (Einschlußrohr; Durchm.: 1,5 cm; Länge: 30 cm) 15 Stdn. auf 140° im Bombenofen erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und anschließender Abkühlung auf Raumtemp. kristallisierte das entstandene Addukt im Druckgefäß aus. Zur Beseitigung von restlichem II wurde der Kristallbrei mit einigen cm³ Petroläther (Sdp. 40–60°) versetzt und auf einer Nutsche gut trocken gesaugt. Das im Trockenschrank bei 65° getrocknete Rohprodukt wog 13,0 g (72% d. Th.), Schmp. 204–206°. Es wurde über Aktivkohle gereinigt und aus Methanol/Wasser (10:1) umkristallisiert: 11,5 g I (64% d. Th.) vom Schmp. 206–207°. I zeigte mit einem auf anderem Wege erhaltenen I-Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Bei dem verwendeten III-Präparat handelte es sich um ein technisches Produkt, das als das cis-Isomere angesehen wird⁹.

b) aus 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) (IV). 9,8 g (0,025 Mol) IV vom Schmp. 232° wurden in 100 cm³ absol. Äther gelöst und durch einen Tropftrichter langsam zu einer Lösung von 3,8 g LiAlH₄ in 150 cm³ absol. Äther in einem 0,75 l-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler zugetropft. Die Zugabe wurde nach Maßgabe der Reaktionsintensität reguliert. Sie war nach 15 Min. beendet. Anschließend wurde 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Kolbeninhaltes wurden 50 cm³ Aqua dest. unter zusätzlicher Kühlung des Kolbens in einem Eiswasserbad zur Zersetzung des überschüssigen LiAlH₄ vorsichtig hinzugegeben. Dann wurde mit wäßriger Weinsäurelösung versetzt, bis eine klare wäßrige Schicht vorhanden war. Anschließend wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase abgetrennt. In der wäßrigen Phase ließen sich keine Cl⁻-Ionen nachweisen. Die Ätherphase wurde nun dreimal mit 10proz. NaHCO₃-Lsg. und mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die abfiltrierte Lösung zur Trockne eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb.: 6,5 g I (72,2% d. Th.) vom Schmp. 206–207°.

Dieses Verfahren zur Herstellung von I ist vor einigen Jahren zum Gegenstand einer Patentanmeldung¹ gemacht worden. Ebenda auch Vorschriften für die Reduktion von IV-Estern und IV-Anhydrid (Beispiel 1–3).

I wurde zur Charakterisierung mit Formaldehyd umgesetzt. Schmelzpunkt des I-Derivates: 107–108°¹⁰.

Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-bis-hydroxymethylen-(2,3) (V):

In einem 100 cm³ V3A-Stahl-Autoklaven mit Schüttelvorrichtung wurden 4,2 g Ester, hergestellt aus Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3) vom Schmp. 178° und Methanol/HCl, in 50 cm³ Dioxan gelöst und 1 g Katalysator (Cr₂O₃ · CuO) dazu gegeben. Der gasdicht abgeschlossene Autoklav wurde einmal mit Wasserstoff durchgespült und anschließend bei Raumtemp. auf einen Wasserstoffdruck von 150 Atm. gebracht. Nach Inangsetzen der Schüttelvorrichtung wurde die Temp. durch elektrische Beheizung innerhalb einer Stde. auf 200° erhöht. Dabei stieg der Innendruck auf ca. 250 Atm. Nach 5stdg. Hydrierungsdauer wurden Heizung und Schüttelvorrichtung abgeschaltet. Im Verlauf der Reaktion setzte ein langsamer, stetiger Druckabfall ein, der nach Abkühlung auf Raumtemperatur 15 Atm. gegenüber dem Anfangsdruck von 150 Atm. betrug. Nach Ablassen des überschüssigen

⁹ K. Mislow und H. M. Hellman, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 244 (1951). — Zur quantitativen Bestimmung von cis- und trans-III vgl. Z. analyt. Chem. **177**, 35 (1960).

¹⁰ 14. Mitt., Z. analyt. Chem. **165**, 278 (1959) und l. c. 1.

H₂-Druckes wurde das Reaktionsgemisch, das eine grünlichschwarze Färbung aufwies, dem Autoklaven entnommen, vom Katalysator abfiltriert und nach Zusatz von 50 cm³ Äthanol über einer Spatelspitze Aktivkohle 0,5 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel wurden durch Destillation entfernt, der grünlich gefärbte, ölige Rückstand in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit 3proz. HCl ausgeschüttelt, bis die grüne Färbung verschwand. Die Ätherphase wurde abgetrennt, dreimal mit 10proz. NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Destillation der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung ergab als Rückstand ein gelbes Öl, das bei 5 mm in zwei Fraktionen zerlegt wurde: 116—125° (Vorlauf) und 140—143°. Die letztere (1,25 g) lieferte beim Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther V in weißen Nadeln vom Schmp. 85—86°. Das V-Dibenzoat schmilzt bei 143—144°.

V und V-Dibenzoat zeigten mit dem auf anderem Wege gewonnenen V- bzw. V-Dibenzoat keine Schmelzpunktsdepression¹¹.

¹¹ Zur Umsetzung von V mit SOCl₂ vgl. l. c.⁸.

Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 7. Mitt.:¹

Isodicyclopentadien und Bortricyclopentadienyle

Von

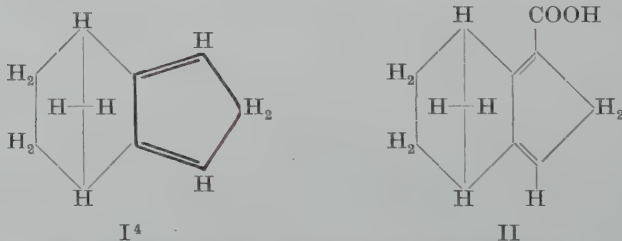
R. Riemschneider und **K. Heymons**²

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem und dem Hamburger Privatlaboratorium des Verfassers

(Eingegangen am 14. Dezember 1960)*

Isodicyclopentadien (I) und I-Substitutionsprodukte zeigen das reaktive Verhalten von 2,3-di- bzw. 1,2,3-trisubstituierten Cyclopentadienen. Bor-triisodicyclopentadienyl und Bor-triisodicyclopentadienyl werden beschrieben.

Das zuerst von Alder und Mitarbeitern³ beschriebene Isodicyclopentadien (I) bildet ebenso wie Cyclopentadien und viele seiner Substitutionsprodukte eine *Grignard*-Verbindung, aus welcher durch Umsetzung mit



geeigneten Komponenten sowohl I-Substitutionsprodukte als auch metallorganische Verbindungen⁵ erhalten werden können. Zum Beispiel entsteht bei

* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Arbeit erst im Herbst 1961.

¹ 1. Mitt.: *Chim. e l'Ind. [Milano]* **33**, 266 (1952); 2. bis 6., 8. und 9. Mitt.: *Mh. Chem.* **89**, 748 (1958); **90**, 568, 573 (1959); **91**, 805, 812, 824, 829 (1960).

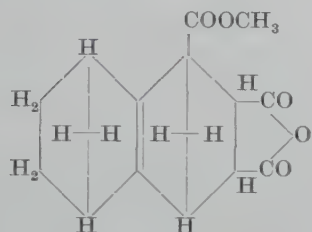
² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ K. Alder, H. F. Flock und P. Jansen, *Chem. Ber.* **89**, 2690 (1956).

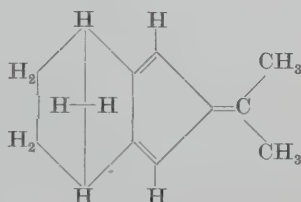
⁴ Cyclopentadienring verstärkt gezeichnet, um I als Cyclopentadien-substitutionsprodukt zu charakterisieren.

⁵ Unveröffentlichte Versuche.

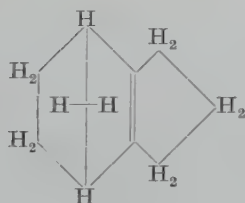
der Einwirkung von CO_2 auf die *Grignard*-Verbindung von I die Isodicyclopentadien-1-carbonsäure (II); mit Alkylhalogeniden (Dialkylsulfaten) bildet die *Grignard*-Verbindung von I Alkyl-isodicyclopentadiene (III). Die 1-Stellung des Substituenten in II ergibt sich aus dem UV-Spektrum des II-Methylesters (Konjugation von CO-Gruppe und Cyclopentadienring). Ebenso wie I zeigen auch II und III folgende typischen Reaktionen des Cyclopentadiens: Addition von Philodienen (z. B. IV aus II-Methylester und Maleinsäureanhydrid). Dimerisation, hier erst beim längeren Erhitzen. Fulvenbildung mit Ketonen in Gegenwart von Alkoholat (z. B. V aus I und Aceton).



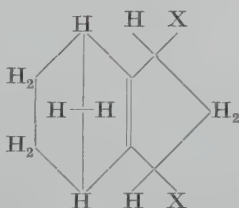
IV



V



VI



VII

Hydrierung von I führt zu VI (und Tetrahydrodicyclopentadien³), Halogenaddition zu VII. Das Vorliegen eines Bicycloheptensystems in VI und IV läßt sich durch Umsetzung mit Phenylazid beweisen. Der oxydative Abbau von VI bzw. VII führt zur *cis*-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (VIII).

Das aus der *Grignard*-Verbindung von I und Eisenacetylacetat hergestellte Bis-isodicyclopentadienyl-eisen schmilzt bei $172,5\text{--}173^\circ$ (gelbbraune Rhomben aus Aceton bzw. Dimethylformanid).

Die *Grignard*-Verbindung von I reagiert* mit BF_3 in Diäthyläther unter Bildung von IX, wenn die Komponenten im molaren Verhältnis von $> 3:1$ umgesetzt werden. Aus Cyclopentadien selbst erhielten wir durch Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid mit BF_3 unter ent-

* Zusatz, eingegangen am 31. März 1961. Diese Untersuchungen sind gemeinsam mit Herrn F. Maaz im Jahre 1957 in Hamburg durchgeführt worden.

sprechenden Bedingungen den erwarteten Grundkörper $(C_5H_5)_3B$ (X) in mäßiger Ausbeute**.



Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung dieser in den Jahren 1956—1958 durchgeführten Untersuchungen bestens gedankt. Die Elementaranalysen sind in dankenswerter Weise von Herrn Dipl.-Ing. K. Kühnl durchgeführt worden.

Experimenteller Teil

Isodicyclopentadien-1-carbonsäure (II): In eine Ätherlösung der — aus 13 g I^3 und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Toluol hergestellten — Grignard-Verbindung von I wird bei $+5^\circ$ unter Turbinieren Trockeneis eingetragen. Nach üblicher Aufarbeitung⁶ und vorsichtigem Umkristallisieren erhielten wir 7,5 g II vom Schmp. $134-136^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,2). Ber. C 74,98, H 6,86. Gef. C 74,60, H 6,77.

Der II-Methylester geht bei 0,8 mm zwischen 107 und 109° über, sein Maleinsäureanhydrid-Addukt IV schmilzt bei 152° .

IV = $C_{16}H_{16}O_5$ (288,3). Ber. C 66,70, H 5,59. Gef. C 66,90, H 5,44.

Das daraus synthetisierte Phenyl-dihydrotriazolderivat zersetzt sich ab 218° .

$C_{22}H_{21}N_3O_5$ (407,4). Ber. N 10,3. Gef. N 10,2.

Methyl-isodicyclopentadien (Methyl-I) wurde analog II aus der Grignard-Verbindung von I und Dimethylsulfat bei 0° erhalten. Methyl-I siedet bei 11 mm und 74° .

$C_{11}H_{14}$ (146,2). Ber. C 90,35, H 9,65. Gef. C 90,46, H 9,89.

Isodicyclopentadien-Dimeres (I-Dimeres): Beim 18stdg. Kochen von I in Toluol resultiert das I-Dimere, das im Wasserstrahlvak. zwischen 188 und 190° übergeht.

$C_{20}H_{24}$ (264,4). Ber. C 90,88, H 9,16. Gef. C 91,01, H 9,08.

Fulven I': Aus I und Aceton in alkohol. Na-Methylatlösung bei 35° . V schmilzt bei 51° (gelbe Kristalle).

$C_{13}H_{16}$ (172,3). Ber. C 90,6, H 9,36. Gef. C 90,1, H 9,45.

V addiert Maleinsäureanhydrid unter Bildung eines bei 108° schmelzenden Adduktes.

V nimmt bei der Hydrierung (Bedingungen wie für VI) 2 Mol H_2 auf, unter Erhaltung der semicyclischen Doppelbindung. Das entstandene $C_{13}H_{20}$ siedet im Wasserstrahlvak. bei $112-114^\circ$.

⁶ Vgl. frühere Mitt. dieser Reihe¹.

** Ende des Zusatzes.

4,7-Methylen-4,5,6,7-tetrahydro-indan (VI): Reaktionsbedingungen analog der Hydrierung von Dicyclopentadien zu Dihydrodicyclopentadien. Katalysator: Raney-Ni. Aus 25 g I erhielten wir nach frakt. Destillation 9 g VI vom Sdp. 60° (11 mm) und 8 g Tetrahydrodicyclopentadien vom Schmp. 76—77°. In Zwischenläufen ließ sich I nachweisen, charakterisiert als Dibromid vom Schmp. 110° (VII; X = Br.)

$C_{10}H_{12}Br_2$ (292,0). Ber. Br 54,7. Gef. Br 54,3.

Das Phenyldihydrotriazolderivat von VI schmilzt bei 89°.

$C_{16}H_{19}N_3$ (253,3). Ber. N 16,6. Gef. N 16,9.

Ozonisierung von VI und hydrolytische Spaltung des Ozonids führen zu VIII (Schmp. 119°).

Bortricyclopentadienyl*: Zu der unter Reinststickstoff aus 45 g Cyclopentadien hergestellten Cyclopentadien-Grignardverbindung⁷ wurde unter Rühren eine Lösung von BF_3 -Ätherat in Äther getropft. Die Aufarbeitung führte zu X vom Zers.-P. 135—137° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{15}H_{15}B$ (206,1). Ber. C 87,4, H 7,34, B 5,25.

Gef. C 87,3, H 7,40, B 5,19.

Beim Eintragen der dreifachen BF_3 -Menge entstand $(C_5H_5)BF_2$ vom Schmp. 37—38°.

$C_5H_5BF_2$ (113,9). Ber. C 52,8, H 4,42, B 9,48.

Gef. C 52,9, H 4,50, B 9,53.

In analoger Weise wird IX aus I erhalten.

$C_{30}H_{33}B$ (404,4). Ber. C 89,1, H 8,23, B 2,67.

Gef. C 88,9, H 8,30, B 2,72.**

⁷ Vgl. z. B. R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 809 (1960).

* Zusatz, eingegangen am 31. März 1961. Vgl. auch Fußnote* auf S. 1081.

** Ende des Zusatzes.

**Dicarbonsäuren und Lactonsäuren aus
tert. Butyl-3,6-methylen-
1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 74°**
10. Mitt. über Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens*

Von

R. Riemschneider und H. Horak¹

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)**

Mit 6 Abbildungen

Konstitution und Konfiguration der dem 1- und 2-tert. Butylcyclopentadien entsprechenden 3- und 4-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure werden durch Untersuchungen ihrer Lactonsäuren III, V und VI, VII mit *endo*- und *exo*-ständiger COOH-Gruppe weiter gestützt.

Sodabehandlung des bei 74° schmelzenden tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid-Präparates^{2, 3} (I) führt zu 4 Säuren, und zwar II vom Schmp. 165°, III vom Schmp. 232—234°, IV vom Schmp. 171° und V vom Schmp. 186°, von denen II und IV bereits als 3- bzw. 4-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure³ identifiziert worden sind. Die nähere Untersuchung der Säuren III und V stützt die früheren Ergebnisse und zeigt, daß alle 4 Säuren der *endo*-Reihe angehören: III ist eine II entsprechende Lactonsäure mit *endo*-ständiger COOH-Gruppe, V eine IV entsprechende *endo*-Lactonsäure. Die aus I

* Fortsetzung der 5. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens“, Mh. Chem. **91**, 805 (1960).

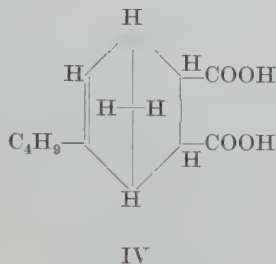
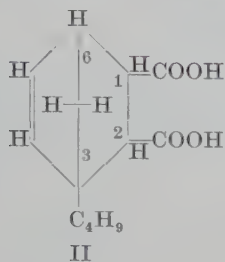
** Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Herbst 1961.

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

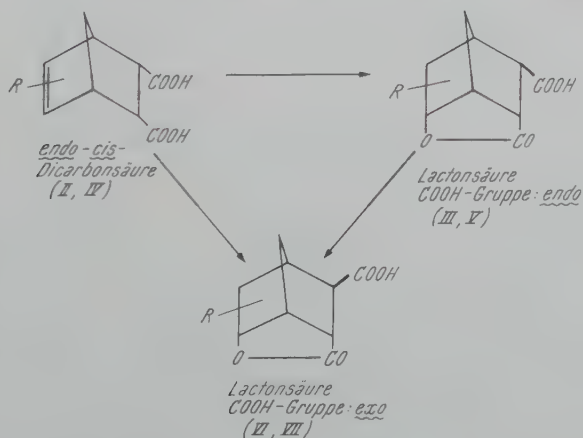
² 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 569 (1959).

³ Mh. Chem. **91**, 805 (1960).

erhaltenen Säuren lassen sich 2 Reihen zuordnen, und zwar II und III (VI), hervorgegangen aus einem 1-substituierten Cyclopentadien, und IV und V (VII), hervorgegangen aus einem 2-substituierten Cyclopentadien.



tadien. Säuren mit einem Substituenten in einer Brücke, entsprechend einem 5-substituierten Cyclopentadien, konnten wiederum nicht³ gefunden werden. Die Lactonsäuren VI und VII mit *exo*-ständiger COOH-Gruppe lassen sich unter Isomerisierung aus den Verbindungen II bis V erhalten.



Daß nur die aus I isolierten Säuren II und III sich entsprechen, d. h. die tert. Butylgruppe in der gleichen Stellung tragen, ergibt sich aus folgenden Reaktionen: Aus der Säure II³ entsteht beim Verestern mit Diazomethan der zugehörige Dimethylester vom Schmp. 75° (II-Dimethylester), beim Verestern mit Methanol/HCl ein bei 92—93° schmelzender Lactonester, der auch bei Methanol/HCl-Behandlung des II-Dimethylesters erhalten wird. Nach IR-Spektrum und dem Resultat der Br-Addition (Übersicht) handelt es sich hier um den Ester der Lactonsäure III. Die zu diesem Ester vom Schmp. 92—93° gehörende Lactonsäure III entsteht beim Kochen von II mit konz. HCl oder durch alkal.

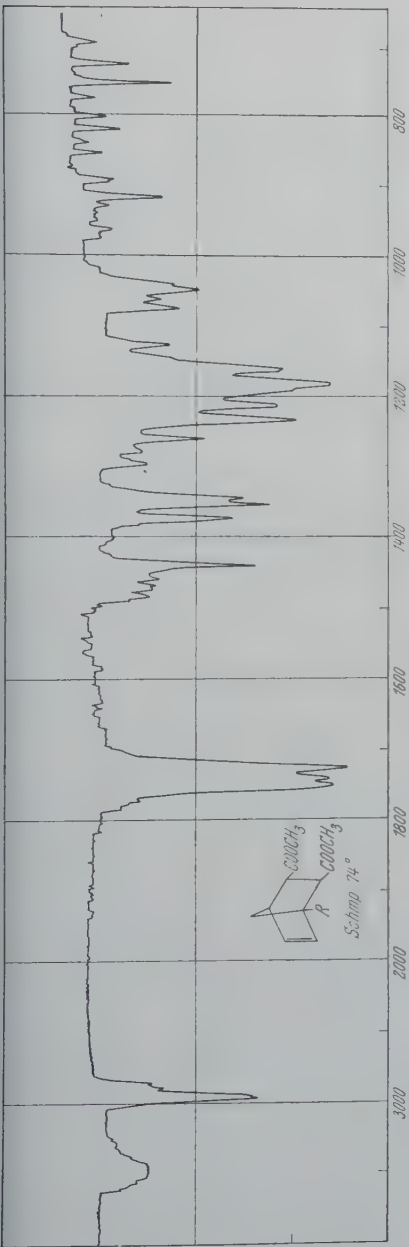


Abb. 1

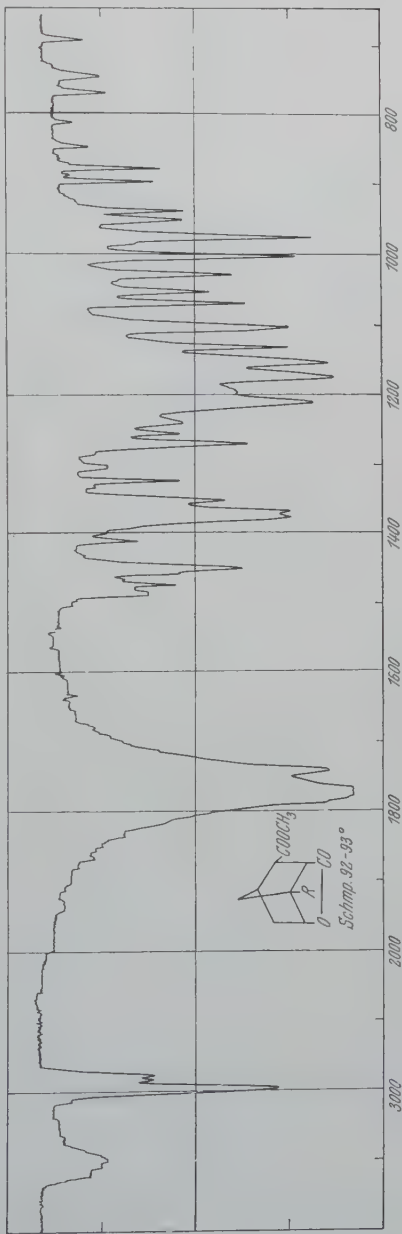
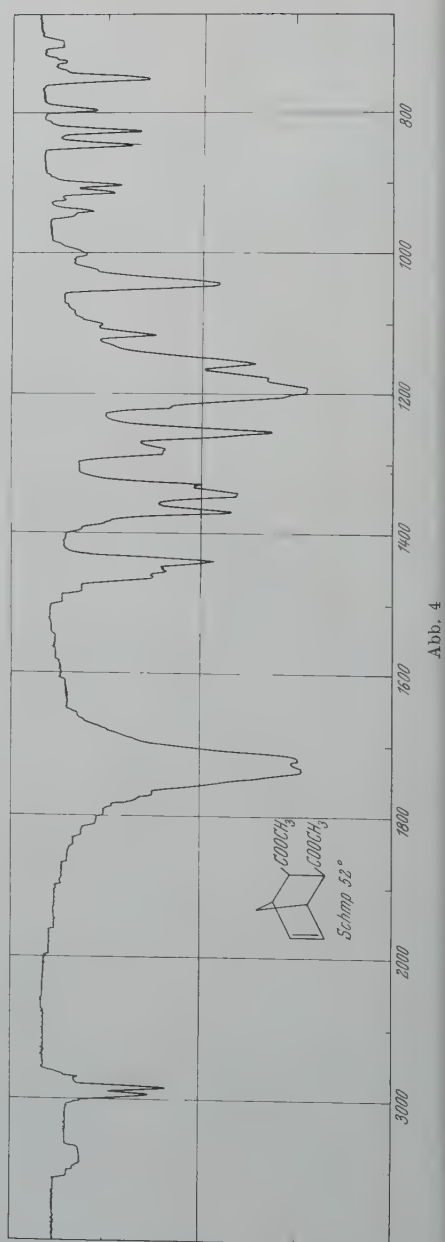
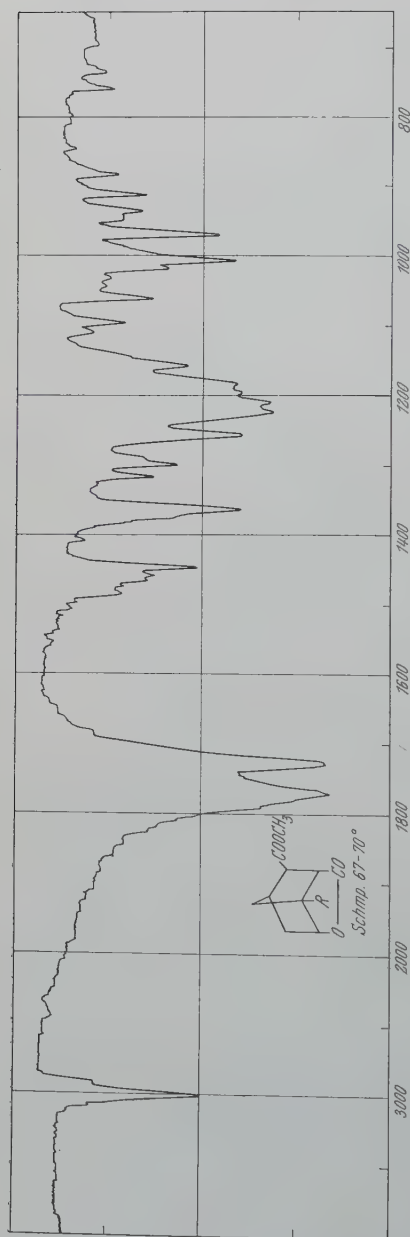


Abb. 2



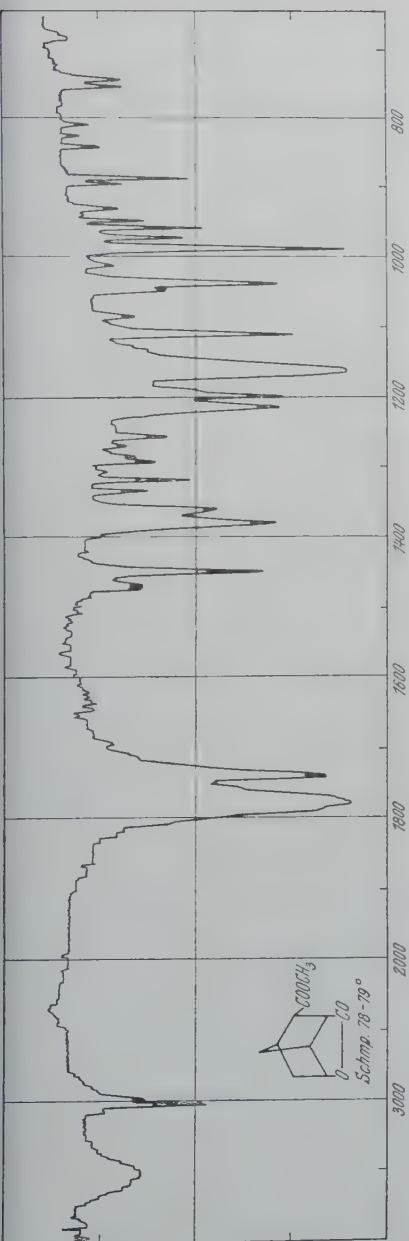


Abb. 5

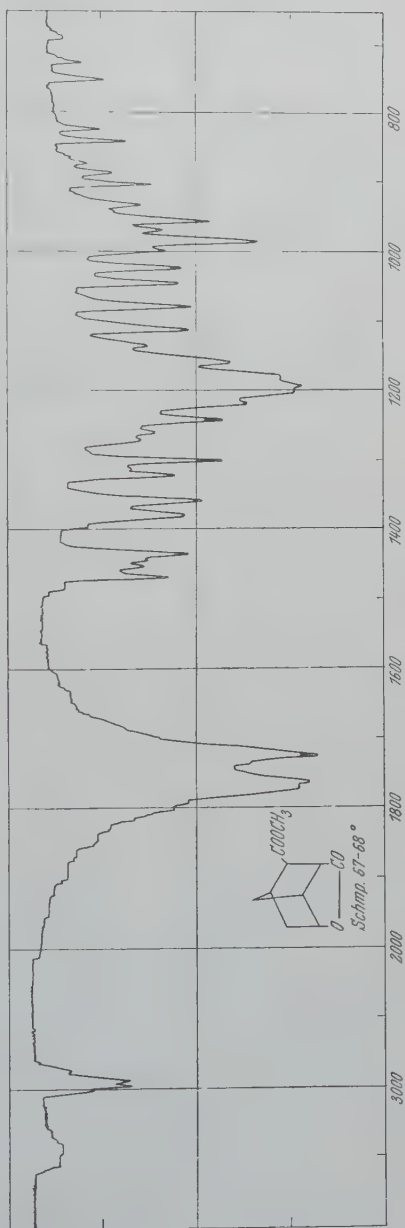


Abb. 6

Experimenteller Teil

II-Dimethylester: 770 mg II vom Schmp. 165° ³ werden in 25 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm Diazomethanlösung versetzt. Nach 1stdg. Stehen und Abziehen des Äthers resultieren 850 mg II-Dimethylester vom Schmp. 75° .

$C_{15}H_{22}O_4$ (266,35). Ber. C 67,6, H 8,3. Gef. C 67,6, H 8,3.

III-Methylester: a) In 2 g II vom Schmp. 165° , gelöst in 40 ccm Methanol, wird HCl-Gas eingeleitet, wobei die Lösung ins Sieden kommt. Nach dem Abkühlen wird Methanol abdestilliert und der beschriebene Vorgang noch zweimal wiederholt. Das zurückbleibende Öl wird durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1,8 g; Schmp. nach Umkristallisieren aus Ligroin bei $92-93^{\circ}$.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 67,4, H 7,7.

b) 260 mg II-Dimethylester vom Schmp. $74-75^{\circ}$, gelöst in 25 ccm Methanol, werden wie unter a) beschrieben mit HCl-Gas behandelt: Ausb. 240 mg; Schmp. $92-93^{\circ}$.

c) Durch Behandlung von III mit Diazomethan entsteht ebenfalls der III-Methylester.

III: a) Beim Lösen des Anhydrids I vom Schmp. 74° ² in konz. Soda-lösung fällt ein Teil des gebildeten Salzes aus. Dieses ist in der Hitze in starker HCl löslich. Daraus fallen beim Abkühlen Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei $232-234^{\circ}$ schmelzen.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,4, H 7,6.

b) Beim Kochen von II mit konz. HCl bildet sich ebenfalls die Lactonsäure vom Schmp. $232-234^{\circ}$, ebenso beim Behandeln von II mit H_2SO_4 .

c) Einige mg III-Methylester vom Schmp. $92-93^{\circ}$ werden mit 2 ml 5proz. NaOH einige Min. gekocht und mit HCl angesäuert. Es fallen Flocken aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 232° schmelzen.

VI: a) 2,2 g II^3 werden mit 7,5 ccm konz. HCl 3 Stdn. in Bombenrohr auf 180° erhitzt. Die nach dem Abkühlen abfiltrierten Kristalle werden mehrmals aus Wasser umkristallisiert: 0,8 g VI vom Schmp. $191-193^{\circ}$.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,3, H 7,7.

In analoger Weise läßt sich auch III in VI überführen.

b) 240 mg III-Methylester vom Schmp. $92-93^{\circ}$ werden in einer Lösung von 240 mg Na in 5 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wird der Alkohol weitestgehend abdestilliert. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fallen 162 mg VI aus. Schmp.: $192-194^{\circ}$ (aus Wasser).

VI-Methylester: Zur Veresterung wird VI vom Schmp. $191-194^{\circ}$ in Äther gelöst und mit Diazomethan behandelt. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin: $67-70^{\circ}$.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 66,5, H 8,0.

V: 1 g Anhydrid I vom Schmp. 74° wird in einer Lösung von 3 g Soda in 25 ccm Wasser bei Zimmertemp. unter Rühren gelöst, mit HCl angesäuert und nach einigem Stehen die klare Lösung vom ausgefallenen Öl abgegossen.

Aus der Lösung bildeten sich nach einigen Tagen Kristalle vom Schmp. 186 – 187° (aus Wasser): V.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,2, H 7,6.

Aus dem ausgefallenen Öl, das nach längerem Stehen fest wird, lassen sich II und IV isolieren.

II vom Schmp. 165° erhält man jedoch einfacher und in besserer Ausbeute in folgender Weise: 2 g 3-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthal-säureanhydrid vom Schmp. 89° (aus 1-tert. Butyl-cyclopentadien und Malein-säureanhydrid³) werden in einer Lösung von 8 g Soda und 70 ccm Wasser bei ca. 80° gelöst und dann mit HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Es fallen farblose Flocken (ca. 1,5 g), die nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser bei 165° schmelzen: II.

	Schmp. °C	Lage [Zahl] der Gruppe(n) COOH COOCH ₃	Brom- addition	IR-Spek- trum, Lacton- banden
<i>Tert. Butyl-Gruppe an der Brücke</i>				
II	165°	<i>endo</i> [2]	+	— ⁶
II-Dimethylester	75°	<i>endo</i> [2]	+	— ⁶
III	232—234°	<i>endo</i> [1]	—	— ⁶
III-Methylester	92—93°	<i>endo</i> [1]	—	+
VI	191—193°	<i>exo</i> [1]	—	— ⁶
VI-Methylester	67—70°	<i>exo</i> [1]	—	+
<i>Tert. Butyl-Gruppe nicht an der Brücke</i>				
IV	171°	<i>endo</i> [2]	+	—
IV-Dimethylester	Öl	<i>endo</i> [2]	+	—
V	186°	<i>endo</i> [1]	—	—
V-Methylester	103°	<i>endo</i> [1]	—	+
VII	160—165°	<i>exo</i> [1]	—	—
VII-Methylester	105—107°	<i>exo</i> [1]	—	+

Die Säure II, die aus I vom Schmp. 74° erhalten worden ist, läßt sich ins Anhydrid vom Schmp. 89° zurückverwandeln, indem 0,5 g II 30 Min. mit 10 g Acetylchlorid erhitzt werden. Der nach Abdestillieren des Acetylchlorids zur Kristallisation gebrachte Rückstand schmilzt nach Umkristallisieren aus Ligroin bei 87—89°.

In Übereinstimmung mit der Theorie reagieren die Lactonsäuren III und V bei entsprechender Acetylchloridbehandlung nicht unter Anhydridbildung.

V-Methylester: a) 50 mg V vom Schmp. 186° werden in Äther gelöst und mit Diazomethanlsg. versetzt, bis die Lösung gelb bleibt. Aufarbeitung wie üblich. Schmp.: 103° (aus Ligroin).

$C_{14}H_{20}O_4$ (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 67,1, H 8,1.

b) Beim Einleiten von HCl-Gas in eine methanol. Lösung von V entsteht ebenfalls der V-Methylester vom Schmp. 103°.

⁶ Vgl. Abb. 1, 2 bzw. 3.

VII: 260 mg V-Methylester vom Schmp. 103° werden in einer Lösung von 260 mg Na in 5 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wird der Alkohol weitestgehend abdestilliert. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fallen 190 mg VII aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei $160\text{--}165^{\circ}$ schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238,2). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,1, H 7,3.

VII-Methylester: Bei Diazomethanbehandlung von VII resultiert der VII-Methylester vom Schmp. $105\text{--}107^{\circ}$ (aus Ligroin).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 66,4, H 8,2.

Bromaddition: Etwa 200 mg Säure bzw. Ester werden im Reagensglas in je 5—10 ml reinstem Eisessig gelöst und aus einer Bürette wenige Tropfen einer Lösung von Brom in Eisessig (2—3 Tr. Brom in 8—10 ml) hinzugegeben. Während die Substanzen mit intakter Doppelbindung schon bei Zimmertemperatur sofort Brom addieren, bewirken die Lactonkörper, selbst nach kurzem Erwärmen, keine Entfärbung der Bromlösung. Ergebnisse in umstehender Übersicht (S. 1091).

Über die Darstellung von 3 β ,16 α - und 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on

Von

Klaus Schreiber und Günter Adam

Aus der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin,
Forschungsstelle Mühlhausen/Thüringen

(Eingegangen am 22. August 1961)

Die Synthese von 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (VI) aus 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on und eine verbesserte Darstellung von 3 β ,16 α -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (III) aus 3 β -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on werden beschrieben.

Durch eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von V. Schwarz¹ werden wir veranlaßt, unsere bei der Darstellung von 3 β ,16 α - sowie 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on gewonnenen Ergebnisse mitzuteilen. Für beide epimeren Pregnan-Derivate benötigten wir im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Synthese von Solanum-Alkaloiden² möglichst ergiebige Darstellungsverfahren. Außerdem besitzen solche Synthesen in der 16 α -Reihe besonderes Interesse, da nach neueren Arbeiten von A. Wettstein und Mitarb.³ dem 3 β ,16 α -Dihydroxy-5 α -pregnan-20-on als „Sodium excreting factor“ biologische Bedeutung zukommt.

Für die Synthese des erstmalig von H. Hirschmann und Mitarb.⁴ beschriebenen 3 β ,16 α -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-ons (III) ist das Verfahren von P. L. Julian und Mitarb.⁵ gut geeignet. Es umfaßt die Epoxydie-

¹ Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **26**, 1207 (1961).

² K. Schreiber und G. Adam, Tetrahedron Letters [London] **1960**/Nr. 27/8; Experientia [Basel] **17**, 13 (1961); **17**, (1961), im Druck.

³ R. Neher, P. Desaulles, E. Vischer, P. Wieland und A. Wettstein, Helv. Chim. Acta **41**, 1667 (1958).

⁴ H. Hirschmann, F. B. Hirschmann und J. W. Corcoran, J. org. Chem. **20**, 572 (1955).

⁵ P. L. Julian, E. W. Meyer, W. J. Karpel und I. R. Waller, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5145 (1950); W. Cole und P. L. Julian, J. org. Chem. **19**, 131 (1954).

rung von Δ^{16} -20-Keto-Verbindungen mit alkalischem H_2O_2 und anschließende reduktive Spaltung des entstandenen $16\alpha, 17\alpha$ -Epoxydes mit Chrom(II)-Salzen zum entsprechenden 16α -Hydroxy-20-keto-Derivat. Auf diese Weise ist III bereits von V. Schwarz, V. Černý und F. Šorm⁶ dargestellt worden. Als Ausgangsmaterial diente das durch Abbau von Diosgenin bzw. Solasodin über 3β -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on leicht zugängliche 3β -Acetoxy- $16\alpha, 17\alpha$ -oxido-pregn-5-en-20-on (I), das durch partielle Hydrierung der Δ^5 -Doppelbindung mit 5proz. Pd/ CaCO_3 , nachfolgende reduktive Öffnung des Epoxyringes mit Chrom(II)-acetat und Acetylierung III ergab. Da hierbei nach unseren Erfahrungen die partielle Hydrierung von I Schwierigkeiten bereitet⁷, änderten wir diese Reaktionsfolge, indem wir zunächst das bereits auf anderem Wege⁸ dargestellte $3\beta, 16\alpha$ -Diacetoxy-pregn-5-en-20-on (II) synthetisierten und erst dann die Hydrierung zu III durchführten.

So wurde das nach reduktiver Spaltung von I anfallende Rohprodukt ohne Isolierung der freien 16α -Hydroxy-Verbindung direkt acetyliert. Durch Kristallisation aus Aceton/Hexan ließ sich das entstandene II von dem als Nebenprodukt vorliegenden 3β -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on leicht abtrennen (Ausbeute an II 62% d. Th.). Aus den Mutterlaugen konnte durch Chromatographie an Al_2O_3 ein weiteres Nebenprodukt in geringen Mengen isoliert werden, das bisher nicht identifiziert wurde. Anschließend katalytische Hydrierung von II mit 10proz. Pd/ CaCO_3 in Äthanol oder mit 10proz. Pd/Kohle in Eisessig lieferte in 90- bzw. 80proz. Ausbeute das gewünschte $3\beta, 16\alpha$ -Diacetoxy- 5α -pregnan-20-on (III).

$3\beta, 16\beta$ -Diacetoxy- 5α -pregnan-20-on (VI) synthetisierten wir aus 3β -Acetoxy- 5α -pregn-16-en-20-on⁹ über das durch Anlagerung von HOBr an die Δ^{16} -Doppelbindung erhaltene und bereits bekannte¹⁰ $16\beta, 17\alpha$ -Bromhydrin IV. Katalytische Hydrierung von IV mit 5proz. Pd/Kohle in Methanol in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumacetat als HBr-Akzeptor^{11, 12} führte nach Acetylierung in nur 10- bis 30proz.

⁶ Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 940 (1958).

⁷ Vgl. hierzu auch ¹.

⁸ S. Bernstein, M. Heller und S. M. Stolar, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5674 (1954).

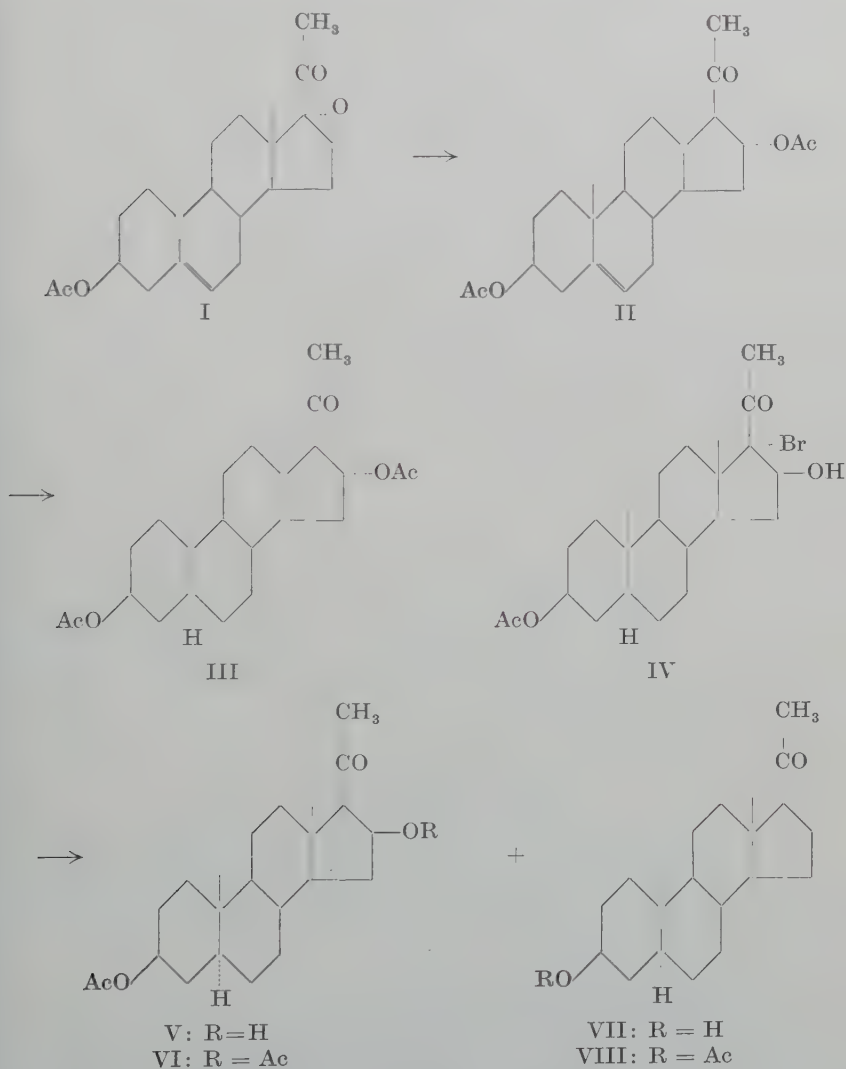
⁹ Dieses Pregnan-Derivat gewannen wir durch Abbau des Solanum-Alkaloids Soladulcidin (5α -Solasodan- 3β -ol) über die O,N-Diacetyl-Verbindung in etwa 60proz. Ausb. (K. Schreiber, H. Rönsch und G. Adam, unveröffentlicht).

¹⁰ S. G. Levine und M. E. Wall, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2829 (1959).

¹¹ B. Löken, S. Kaufmann, G. Rosenkranz und F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1738 (1956).

¹² R. Neher, Ch. Meystre und A. Wettstein, Helv. Chim. Acta **42**, 132 (1959).

Ausbeute zu VI; daneben entstand als unerwünschtes Hauptprodukt 3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-on (VIII). Die bevorzugte Bildung von VIII läßt sich folgendermaßen erklären: Unter dem Einfluß des bei der



Hydrierung entstehenden HBr erfolgt — sogar in Gegenwart von Ammoniumacetat — eine weitgehende Dehydratisierung des zunächst aus IV gebildeten 3 β -Acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -pregnan-20-ons (V)¹² unter Rückbildung der Δ^{16} -20-Keto-Gruppierung; die anschließende schnelle

Weiterhydrierung ergibt VIII. Bekanntlich finden solche säuren- bzw. basenkatalysierten *trans*-Eliminierungen bei 16 β -O-substituierten 20-Keto-Verbindungen außerordentlich leicht statt. So entstand bei Hydrierung von IV ohne Pufferzusatz gar keine 16 β -Hydroxy-Verbindung V, sondern lediglich VII neben geringen Mengen an durch Umesterung gebildetem 3 β -Hydroxy-5 α -pregnan-20-on (VII). Hydrierung in Pyridin brachte keine Verbesserung. Wurde jedoch IV in Gegenwart von überschüssigem, wasserfreiem Kaliumacetat als HBr-Akzeptor hydriert, so konnte nach Acetylierung des Reaktionsproduktes in 55proz. Ausbeute das gewünschte 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (VI) vom Schmp. 193—195° und $[\alpha]_D + 17,8^\circ$ erhalten werden.

Für die Untersuchung der bei Hydrierung von IV jeweils entstandenen Reaktionsprodukte erwies sich die Dünnschicht-Chromatographie an Aluminiumoxyd als vorteilhaft.

Zur Sicherstellung der Konstitution von VI wurde das bereits bekannte 3 β ,16 β -Diacetoxy-pregn-5-en-20-on¹¹, dessen Struktur durch verschiedene Umwandlungen eindeutig geklärt ist, mit 10proz. Pd/CaCO₃ in Äthanol hydriert. Die hierbei erhaltene Verbindung erwies sich nach Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschicht-Chromatogramm mit VI als identisch.

Herrn Dr. F. Sondheimer, Mexico City, sind wir für die freundliche Überlassung einer authentischen Probe 3 β ,16 β -Diacetoxy-pregn-5-en-20-on sehr verbunden. Für die Unterstützung dieser Arbeiten durch den VEB Jenapharm, Jena, möchten wir Herrn Prof. Dr. A. Schubert auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen. Gleichfalls danken wir Herrn Dr. K. Heller, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren sowie Fr. U. Hof für technische Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch nach *Boëtius* bestimmt und sind korrigiert. Alle Drehwerte in Chloroform, wenn nicht anders angegeben. Die Mikroelementaranalyse wurde von Herrn Dr. A. Schoeller, Kronach/Obfr., ausgeführt.

3 β ,16 α -Diacetoxy-pregn-5-en-20-on (II)

9,78 g 3 β -Acetoxy-16 α ,17 α -oxido-pregn-5-en-20-on (I)⁵ wurden in 300 ccm Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 50 ccm Wasser und 34 g frisch dargestelltem Chrom(II)-acetat 14 Stdn. unter Stickstoff bei Raumtemp. geschüttelt. Man saugte vom überschüssigen Chromsalz ab, gab das 5fache Volumen Wasser zu und schüttelte mit Äther aus. Nach Waschen mit NaHCO₃-Lösung und Wasser wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der kristalline Rückstand (9,1 g) wurde mit je 80 ccm Acetanhydrid und Pyridin acetyliert (18 Stdn. bei Raumtemp.). Übliche Aufarbeitung und dreimalige Kristallisation aus Aceton/Hexan

ergab 6,76 g (62% d. Th.) länglicher Kristalle (II) vom Schmp. 173—175°; $[\alpha]_D^{24} - 32,8^\circ$ ($c = 0,444$) [Lit.⁸: Schmp. 173,5—175°; $[\alpha]_D^{24} - 36^\circ$].

Bei Chromatographie der Mutterlaugen-Rückstände an Al_2O_3 wurden mit Benzol/Äther 8:2 als Nebenprodukt noch 2 g 3 β -Acetoxy-pregna-5,16-dien-20-on vom Schmp. 170—173° erhalten. Elution mit Äther/Methanol 95:5 ergab 35 mg einer weiteren Verbindung; nach dreimaligem Umlösen aus Aceton Nadeln vom Schmp. 196,5—198,5 und $[\alpha]_D^{23} - 314^\circ$ ($c = 0,326$).

3 β ,16 α -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (III)

a) 100 mg II wurden in 15 ccm Äthanol gelöst und in Gegenwart von 100 mg 10proz. Pd $CaCO_3^{13}$ bei Raumtemp. hydriert. Nach 4 Stdn. war die Hydrierung beendet. Filtrieren und Einengen i. Vak. gab 98 mg III vom Schmp. 167—170°. Nach Umkristallisation aus Aceton/Hexan Nadeln vom Schmp. 174—175° und $[\alpha]_D^{22} + 22,8^\circ$ ($c = 0,411$); Ausb.: 90 mg (90% d. Th.).

b) 3,26 g II wurden in 155 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1,63 g 10proz. Pd/Kohle bei Raumtemp. hydriert. Nach dreimaligem Reaktivieren des Katalysators war die berechnete Menge Wasserstoff innerhalb 8 Stdn. aufgenommen. Nach Filtrieren und Einengen kristallisierten aus Aceton/Hexan 2,6 g (80% d. Th.) III in langen Nadeln vom Schmp. 168—172°.

Eine Probe wurde noch 2mal aus Aceton/Hexan umkristallisiert und zeigte dann Schmp. 174—175° und $[\alpha]_D^{21} + 23,0^\circ$ ($c = 0,427$); $[\alpha]_D^{20} + 37,7^\circ$ ($c = 0,350$, Chlf./Methanol 1:1) [Lit.: Schmp. 176—178°, $[\alpha]_D^{20} + 20^\circ$; Schmp. 173—174°, $[\alpha]_D^{20} + 25^\circ$; Schmp. 175—177°, $[\alpha]_D^{20} + 20^\circ$ (Chlf./Methanol 1:1)¹²].

3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (VI)

a) 9,7 g 17 α -Brom-3 β -acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -pregnan-20-on (IV)¹⁰ wurden in 300 ccm Methanol unter Zusatz von 10 g wasserfr. Kaliumacetat und 4,3 g 5proz. Pd Kohle bei Raumtemp. hydriert. Innerhalb 30 Min. wurden 678 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 510 ccm), und die Hydrierung kam zum Stillstand. Man saugte vom Katalysator ab und versetzte mit Wasser. Das nach 5stdg. Stehen bei -10° erhaltene kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet: 7,5 g, Schmp. 137—150°. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigte, daß ein Gemisch aus 3 β -Acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -pregnan-20-on (V) und geringeren Mengen 3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-on (VIII) vorlag. Es wurde mit je 75 ccm Acetanhydrid und Pyridin acetyliert (14 Stdn. bei Raumtemp.) und nach üblicher Aufarbeitung aus Methanol fraktioniert umkristallisiert. Man erhielt zuerst das schwerer lösliche VI in langen, abgeflachten Nadeln vom Schmp. 190—192°; Ausb. 4,9 g (55% d. Th.).

Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Methanol schmolz Verbindung VI bei 193—195°; $[\alpha]_D^{24} + 17,8^\circ$ ($c = 0,513$), $[\alpha]_D^{20} + 24,0^\circ$ ($c = 0,396$, Chlf./Methanol 1:1).

¹³ 110 g $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ in 200 ccm Wasser werden bei 80° unter Rühren mit 143 g $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ in 300 ccm Wasser versetzt. Der Ndschl. wird abgesaugt, mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen und in 400 ccm Wasser suspendiert. Hierzu wird bei 80—90° tropfenweise unter starkem Rühren eine schwach salzsaure Lösung von 9 g $PdCl_2$ in 250 ccm Wasser sowie anschließend 50 ccm einer 5proz. Na_2CO_3 -Lösung gegeben. Das nach dem Erkalten abfiltrierte Produkt wird chloridfrei gewaschen und i. Vak. über konz. H_2SO_4 getrocknet.

Zur Analyse wurde bei 110° i. Hochvak. über P₂O₅/Paraffin getrocknet.

C₂₅H₃₈O₅ (418,6). Ber. C 71,74, H 9,15. Gef. C 72,01, H 9,18.

b) 8 mg aus Aceton/Hexan umkristallisiertes 3 β ,16 β -Diacetoxy-pregn-5-en-20-on¹¹ vom Schmp. 168° wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 20 mg 10proz. Pd/CaCO₃¹³ bei Raumtemp. hydriert. Nach 8 Stdn. wurden noch 10 mg Katalysator zugesetzt und noch 4 Stdn. weiterhydriert. Man saugte vom Katalysator ab und engte i. Vak. bis zur Trockne ein, wobei 8 mg eines kristallinen Rückstandes vom Schmp. 173—180° erhalten wurden. Viermaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergab 6 mg abgeflachte Nadeln vom Schmp. 191°; Misch-Schmp. mit nach a) dargestelltem VI ohne Depression; die IR-Spektren und Dünnschicht-Chromatogramme sind identisch.

Die nach Methode a) erhaltenen Mutterlaugen-Rückstände (2,4 g) wurden in Benzol/Petroläther 2:1 gelöst und an 60 g Al₂O₃ chromatographiert. Elution mit diesem Gemisch sowie mit Benzol und Benzol/Äther 1:1 ergab nach Umkristallisieren aus Methanol 1,8 g 3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-on (VIII) in glänzenden Blättchen vom Schmp. 140—143° und $[\alpha]_D^{25} + 73,0^\circ$ ($c = 0,320$); nach Misch-Schmp., IR-Spektrum und Dünnschicht-Chromatogramm identisch mit authent., durch katalytische Hydrierung von 3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on gewonnenem Material [Lit.: Schmp. 140 bis 141°, $[\alpha]_D^{25} + 72^\circ$ ¹⁴; Schmp. 142—143°, $[\alpha]_D^{25} + 78^\circ$ ¹⁰].

Dünnschicht-Chromatographie

Die Entwicklung erfolgte aufsteigend an Al₂O₃ mit Benzol/Methylenchlorid 2:1 (Steighöhe 10 cm); Sichtbarmachung mit J₂/KJ-Lösung.

Substanz	R _F -Wert	Färbung mit Jod
3 β -Acetoxy-16 β -hydroxy-5 α -pregnan-20-on (V)	0,30	rotbraun
3 β -Acetoxy-5 α -pregn-16-en-20-on	0,65	braungelb
3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-on (VIII)	0,71	braungelb
3 β -Hydroxy-5 α -pregnan-20-on (VII)	0,27	blau
Cholesterin	0,45	gelb

Für die Dünnschicht-Chromatographie von 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on (VI) ist Al₂O₃ nicht geeignet, da hierbei zum Teil schon Abspaltung der 16 β -Acetoxy-Gruppe eintritt. Jedoch ist Dünnschicht-Chromatographie an Silicagel (Riedel-de Haën) möglich: Aufsteigende Entwicklung mit Cyclohexan/Methylenchlorid 1:2 (Steighöhe 10 cm), R_F 0,25 (braungelb).

¹⁴ J. Y. F. Paterson und W. Klyne, Biochem. J. **42**, II (1948).

Dimethylaminobasen von Dihydrofuranen und Phthalanen

(Vorläufige kurze Mitteilung)

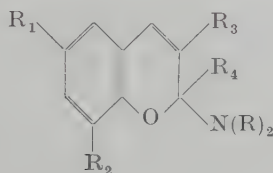
Von

Andrzej Fabrycy

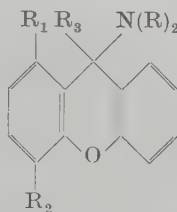
Organisch-Technologische Anstalt der Schlesischen Technischen Hochschule
Gleitwitz (Gliwice)

(Eingegangen am 6. September 1961)

Vor einigen Jahren¹ patentierten *Hensel* und *Kuhn* eine Methode zur Darstellung von Dialkylaminoderivaten der Benzopyrane (I) und Xanthene (II), welche auf einer Einwirkung von wäßrigen Lösungen



I



II

sekundärer Amine auf die entsprechenden Benzopyrylium- und Xanthylum-perchlorate beruht. Alle erhaltenen Verbindungen weisen eine starke bakteriostatische Wirksamkeit *in vitro* auf.

Später synthetisierte *Hensel*² eine ganze Reihe solcher Substanzen, von verschiedenen sek. Aminen und substituierten Benzopyrylium- und Xanthylumsalzen ausgehend.

In meinen Arbeiten über Dihydrofuryliumsalze³⁻⁸ habe ich die große Ähnlichkeit dieser Körperklasse mit Benzopyrylium- und Xanthylumsalzen nachgewiesen. Es war deshalb zu erwarten, daß auch bei der Einwirkung von sek. Aminen auf Dihydrofurylium- sowie Benzodihydro-

¹ Badische Anilin- und Sodafabrik, DBP 942 511 (Erfinder *H. R. Hensel* und *R. Kuhn*). Chem. Zbl. **1956**, 12919.

² *H. R. Hensel*, Ann. Chem. **611**, 97 (1958).

³ *A. Fabrycy*, Zesz. Nauk Politechniki Śląskiej, Chemia, **1959**, No 3,3.

⁴ *E. D. Wenus-Daniłowa* und *A. Fabrycy*, J. allg. Chem. [UdSSR] **26**, 884 (1956); *E. D. Wenus-Daniłowa*, *A. Fabrycy* und *A. N. Orłowa*, ebenda **26**, 1160 (1956); *E. D. Wenus-Daniłowa*, *L. A. Pawłowa* und *A. Fabrycy*, Wiestnik Len. Univ. [3] No 16, 117 (1956).

⁵ *A. Fabrycy*, Roczniki Chem. **32**, 1207 (1958); **33**, 1307 (1959); **34**, 1837 (1960).

⁶ *T. Mazonsky* und *A. Fabrycy*, ebenda **34**, 197 (1960).

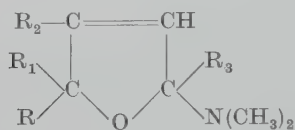
⁷ *A. Fabrycy*, J. allg. Chem. [UdSSR] **31**, 1548 (1961).

⁸ *A. Fabrycy*, Roczniki Chem. **35** (1961), im Druck.

furylium-perchlorate entsprechende Dialkylaminobasen gewonnen werden können.

Die Darstellung solcher Aminodihydrofurane war sehr interessant, weil, wie bekannt⁹⁻¹¹, Furanverbindungen als Chemotherapeutica in letzter Zeit ziemlich viel Interesse finden.

Die Versuche wurden mit Dimethylamin durchgeführt und dabei mit guter Ausbeute folgende Dimethylaminodihydrofurane (III) und Dimethylaminophthalane (IV) erhalten:



III ~

IIIa: R = CH₃; R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅

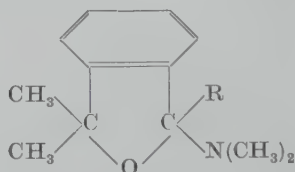
b: R = R₁ = CH₃; R₂ = R₃ = C₆H₅

IVa: R = C₆H₅

b: R = α -C₁₀H₇

c: R = p-C₆H₄-OCH₃

d: R = p-(CH₃)₂N-C₆H₅



IV

Schmp.: 101—102°

„ 96—97°

„ 103—104°

„ 125—126°

„ 111—112°

„ 147—148°

Diese bisher unbekannte Körperklasse weist große chemische Ähnlichkeit mit den von *Hensel* erhaltenen Produkten aus Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen auf. Weitere Vertreter aus anderen Aminen, sowie die bakteriostatische Wirkung werden von uns z. Z. untersucht.

⁹ K. Kawabe, T. Suzni und M. Iguchi, J. Pharm. Soc. Japan **80**, 50 (1960).

¹⁰ J. G. Michels, J. org. Chem. **25**, 2246 (1960).

¹¹ E. Szarvasi und L. Neury, C. r. hebdomad. Acad. Sci. Paris **252**, 1163 (1961).

Zur Frage der Copolymerisation von Vinylacetat mit Benzol

Kurze Mitteilung

Von

J. W. Breitenbach, G. Billek, G. Faltlhansl und E. Weber

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1961)

Bei der Polymerisation von Vinylacetat in Chlorbenzol und m-Dichlorbenzollösung entstehen chlorhaltige Polymere¹, während die Poly-

¹ J. W. Breitenbach und G. Faltlhansl, Mh. Chem. **91**, 736 (1960).

merisation von Styrol unter vergleichbaren Bedingungen praktisch chlorfreie Polymere liefert^{2, 3}. Dieser Unterschied kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Radikalende der wachsenden Polyvinylacetat-kette rasch genug in einer Übertragungsreaktion mit der Lösungsmittelmolekel reagiert, um einen meßbaren Endgruppengehalt zu liefern, während das verhältnismäßig weniger reaktive Polystyrolradikal dazu nicht in der Lage ist. Diese einfachen Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß, nach Versuchen von *Stockmayer* und *Peebles*⁴ über die Polymerisation von Vinylacetat in ¹⁴C-markiertem Benzol, dabei Polymere mit einer so hohen Radioaktivität gebildet werden, daß diese nur durch die Annahme einer Copolymerisation zwischen Vinylacetat und dem aromatischen System erklärt werden kann. Da der von uns bei den Chloraromaten chemisch gefundene Einbau bedeutend niedriger lag, und zwar sehr in der Nähe von einer Lösungsmittelmolekel auf eine Polymerkette, als der radiochemisch gefundene Benzoleinbau, haben wir zur Klärung dieser Diskrepanz ebenfalls Versuche in ¹⁴C-markiertem Benzol ausgeführt.

Für die ersten Versuche wurde das handelsübliche Benzol-¹⁴C-(U) (CFA 212, The Radiochemical Centre, Amersham) verwendet. Es wurde durch Destillation von nichtflüchtigen, radioaktiven Verunreinigungen befreit. Bei der Polymerisation von Vinylacetat in diesem Benzol wurden Polymere erhalten, die auch nach 9maliger Umfällung aus Benzol mit n-Hexan eine sehr hohe Radioaktivität besaßen, welche, auf Benzol umgerechnet, Benzolgehalte bis zu 20%, ergeben hätte. Da aber alle anderen Untersuchungen an diesen Polymeren (UV, IR, C,H-Bestimmung) für ein fast reines Polyvinylacetat sprachen, bestand offenbar kein Zusammenhang zwischen Radioaktivität und Benzolgehalt. Es lag die Vermutung nahe, daß das markierte Benzol eine flüchtige, mit Vinylacetat copolymerisierbare ungesättigte Verbindung hoher spezifischer Aktivität als Verunreinigung enthält, was nach seiner Darstellung (katalytische Trimerisierung von Acetylen-1,2-¹⁴C) durchaus plausibel ist.

Für eine zweite Versuchsserie wurde uns ein andersartig hergestelltes markiertes Benzol zur Verfügung gestellt (Benzol-1-¹⁴C, CFA 58, The Radiochemical Center, Amersham, dargestellt durch Dehydrierung von Cyclohexan-1-¹⁴C)*, für welches von Haus aus eine größere Reinheit zu

² J. W. Breitenbach, *Naturwiss.* **29**, 708 (1941).

³ J. W. Breitenbach und A. Schindler, *Mh. Chem.* **88**, 810 (1957).

⁴ W. H. Stockmayer und L. H. Peebles, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2279 (1953); L. H. Peebles, J. T. Clarke und W. H. Stockmayer, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4780 (1960).

* Herrn Dr. J. R. Catch, The Radiochemical Centre, Amersham, sind wir für die Überlassung dieses Präparates sowie für wertvolle Hinweise bezüglich dessen Reinigung zu Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings wurde von G. Henrici-Olivé

erwarten war. Außerdem führten wir in diesem Benzol Reihen von wiederholten Polymerisationen aus, indem nach Polymerisation zu etwa 35% Umsatz das Lösungsmittel und nichtumgesetzte Monomere durch Destillation vom Polymeren getrennt, die Lösung mit Monomerem und Starter auf die Anfangszusammensetzung ergänzt und wieder zu 35% Umsatz polymerisiert wurde. Schon das bei der zweiten und dritten Wiederholung erhaltene Polymere zeigte eine konstante Radioaktivität, die daher als von Benzol herrührend betrachtet werden konnte. Für ein Polyvinylacetat, das durch Polymerisation bei 60°C durch 54 Stdn. (Molverhältnis Benzol zu Vinylacetat = 10:1, mit 0,02 Mol/l Benzoylperoxyd) zu einem Umsatz von 36,8% dargestellt worden war, wurde bei einer mittleren Kettenlänge von 100 ein mittlerer Gehalt von 0,9 Molekeln Benzol pro Kette bestimmt. Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus der Chlorbestimmung an den Polymeren bei den Chloraromaten erhaltenen Werte. Es läßt sich daher, im Gegensatz zu den Befunden von *Stockmayer* und *Peebles*, die vielleicht auf ähnliche Weise wie unsere ersten Ergebnisse zu erklären sind, auch das Verhalten von Benzol als eine Kettenübertragung verstehen, wenn natürlich auch zunächst die Möglichkeit noch nicht völlig ausgeschlossen werden kann, daß auch ein so niedriger Gehalt an Benzol durch Copolymerisation hervorgerufen wird. Kinetische Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird später erfolgen.

und *S. Olivé* [Makromol. Chemie, **48**, 237 (1961)] bei der Polymerisation von Styrol in ^{14}C -markiertem Benzol ein Polystyrol von $\bar{P} = 1350$ erhalten, das, aus der Radioaktivität berechnet, 17 Moleküle Benzol pro Polymermolekül enthalten soll. Auch dieses Ergebnis, das zu allen bisherigen Erfahrungen im Widerspruch steht, bedarf wohl noch einer Nachprüfung.

Über die aus Methyloisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehende Dicarbonsäure

Kurze Mitteilung

Von

J. Swoboda

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1961)

Der aus Methyloisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehenden Dicarbonsäure wird die Formel III zugeschrieben.

I

II

III: R = H IIIa: R = CH₃

b) Durch Verseifung der beiden Lactonringe des Methylisocolumbins II sollte eine Dihydroxydicarbonsäure $C_{21}H_{28}O_8$ entstehen, tatsächlich

⁷ *T. Kubota* und *T. Matsura*, Proc. Roy. Soc. [London] **1957**, 262.

wird aber die um ein H_2O ärmere Verbindung III ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$) gebildet. Deren Dimethylester IIIa enthält kein aktives H (Zerewitinoff)⁸ und zeigt in Übereinstimmung damit im IR-Spektrum keine OH-Bande.

c) Die Zahl der $\text{C}=\text{C}$ ändert sich beim Übergang von II zu III nicht. III nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol H_2 auf⁸.

IIIa ist dimorph. Wessely und Jentzsch geben den Schmp. 119° an, ich erhielt die Verbindung in Form von watteartigen Nadelchen vom Schmp. $135\text{--}136^\circ$. Beim Mischschmp. dieser Kristalle mit der tieferschmelzenden Modifikation traten bei 119° stellenweise flüssige Zonen auf, die innerhalb weniger Grade wieder erstarrten. Das Gemisch schmolz dann scharf bei $135\text{--}136^\circ$.

Eine chromatographische Reinigung des Columbins ist im experimentellen Teil beschrieben.

Experimenteller Teil

Reinigung des Columbins

Ca. 2 g Rohcolumbin (welches ca. 8% thermisch abspaltbares CO_2 ⁵ ergab) wurden auf den Kopf einer Chromatographiesäule (30—40 cm lang, 5 cm Durchmesser), gefüllt mit Cellulosepulver (Schleicher und Schüll Nr. 123, getränkt mit Formamid-Aceton 1:3, Aceton im Vak., eventuell bei etwas erhöhter Temp. vertrieben), aufgebracht. Beim Eluieren mit Benzol (gesättigt mit Formamid) erhält man zuerst etwas braunen Vorlauf (wird verworfen), die nächsten Fraktionen enthalten zuerst steigende, dann wieder abnehmende Mengen an Columbin (Maximum bei ca. 11 Eluat, nicht genau reproduzierbar, da von Vorbehandlung des Cellulosepulvers und Stopfung der Säule stark abhängig). Die Benzollösung liefert nach Eindampfen und Umfällen des Rückstands aus Methanol-Wasser Columbin mit 11,8—12,1% CO_2 -Verlust (ber. 12,3% abspaltbares CO_2).

Darstellung von IIIa:

Bei Raumtemp. über CaCl_2 getrocknetes III (schmilzt bei ca. 130° , erstarrt bei Temperatursteigerung wieder teilweise und zersetzt sich dann bei $200\text{--}210^\circ$) wurde in methanol. Lösung mit überschüssiger äther. Diazomethanolösung behandelt. Nach Zerstörung des CH_2N_2 -Überschusses mit Essigsäure, Abdampfen des Äthers und Umfällen des Rückstands aus Methanol-Wasser zeigt das erhaltene IIIa den Schmp. $135\text{--}136^\circ$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Ber. C 66,0, H 7,2, OCH_3 22,2. Gef. C 66,0, H 7,2, OCH_3 21,9.

Umsetzung von IIIa mit Acetylendicarbonsäurediäthylester:

250 mg IIIa, Schmp. $116\text{--}119^\circ$ (eine analoge Umsetzung mit der bei $135\text{--}136^\circ$ schmelzenden Form nahm den gleichen Verlauf), wurde mit 400 mg Acetylendicarbonsäurediäthylester 6 Stdn. auf 120° erwärmt, dann die bis $110^\circ/0,5$ Torr flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der rote, ölige Rückstand wurde in Äthanol mit 10proz. Pd/C als Katalysator hydriert (H_2 -Aufnahme 26 ml, entspricht ca. 2 Mol). Das

⁸ Dissertation K. Jentzsch, Universität Wien 1938.

gelbe, ölige Hydrierungsprodukt wurde bei 10 Torr im Kugelrohr erhitzt. Ab 140° Badtemp. traten Zersetzungserscheinungen auf, dann ging bei 150 bis 200° eine geringe Menge eines Öls über. Aus diesem konnten nach Verseifung mit alkohol. KOH und Sublimation des Reaktionsproduktes bei 0,3 Torr nach etwas öligem Vorlauf bei 190—210° 10 mg Furan-3,4-dicarbonsäure mit Schmp. 213—217° erhalten werden, die durch Mischschmp. identifiziert wurde.

Alle Schmelzpunkte wurden am Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Herrn Prof. Dr. F. Wessely, der diese Arbeit anregte, ist der Autor für tatkräftige Unterstützung und fruchtbare Diskussion zu besonderem Dank verpflichtet.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 18. Mitt.:¹

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol

Kurze Mitteilung

Von

Hermann Schmid und Gustav Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 12. Oktober 1961)

Wie der eine von uns (H. Schmid) beim „Chemikertreffen Wien 1961“ am 12. Oktober 1961 berichtete, können alle unsere kinetischen Er-

¹ I. H. Schmid und G. Muhr, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. H. Schmid, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. H. Schmid, Atti X. Congr. internat. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. und VI. H. Schmid und R. Pfeifer, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. H. Schmid, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); zusammenfassender Ber.: H. Schmid, Chemiker-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. H. Schmid, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. H. Schmid und A. F. Sami, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. H. Schmid und E. Hallaba, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); H. Schmid, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. H. Schmid und M. G. Fouad, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); H. Schmid, Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e₂ (Juni 1957); H. Schmid, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. und XIV. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957); **90**, 222 (1959); XV. H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **90**, 903 (1959); XVI. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **91**, 484 (1960); XVII. H. Schmid und G. Muhr, Mh. Chem. **91**, 1198 (1960); H. Schmid, Mh. Chem. **92**, 174 (1961).

gebnisse der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol durch die Geschwindigkeitsgleichung

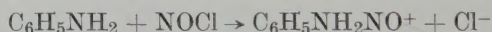
$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt} = k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

beschrieben werden. γ_{HCl} ist der Aktivitätskoeffizient der Chlorwasserstoffsäure in Methanol (bezogen auf Molalitäten). Der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 ist für 0° C 137, für 25° C 1500.

Bei hoher ionaler Konzentration (ab ca 1) ist das Quadrat des Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure in Methanol annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel der ionalen Konzentration^{1 XVII}.

Das Zeitgesetz entspricht der von *H. Schmid*² abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung für die Chlorionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung. Daher ist auch der Reaktionsmechanismus in chlorwasserstoffsäurem Methanol analog dem Reaktionsmechanismus der Chlorionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung³.

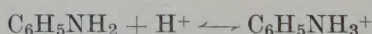
Es ist also die zeitbestimmende Reaktion die Nitrosierung des nicht-ionisierten Anilins durch Nitrosylchlorid:



Das Nitrosylchlorid steht dabei ständig im Gleichgewicht mit Methylnitrit, Chlorwasserstoffsäure und Methanol:



Ebenso besteht das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen dem nicht-ionisierten Anilin, dem Aniliniumion und dem Wasserstoffion.



Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in nächster Zeit.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.

² *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 571 (1954); *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 568 (1956).

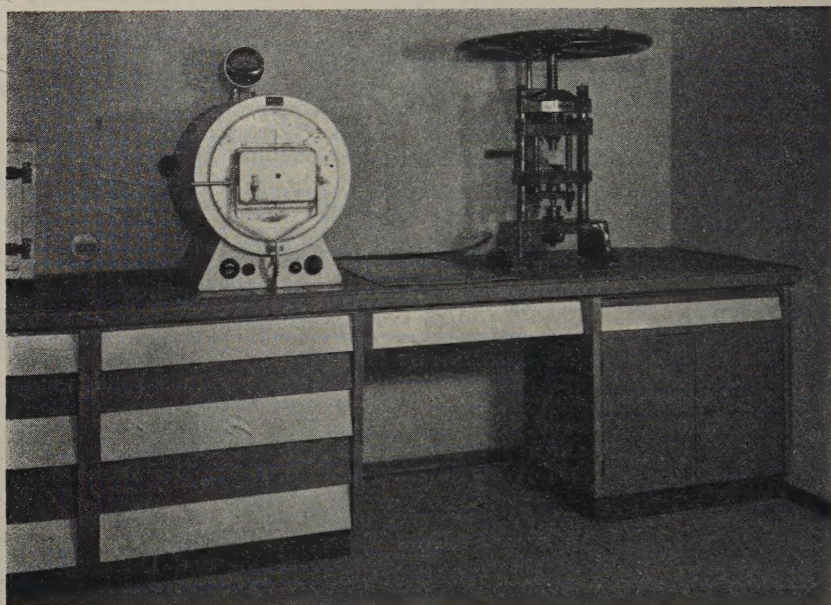
³ *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 670 (1955).

	Seite
Eulenberger, G., H. Nowotny und A. Wittmann. Ein Beitrag zur Strukturchemie der Germanate. (Zeolithe von Barium und Blei).....	949
Gölles, F. Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 1. Mitt.: Numerische und angenäherte Integration von Dampfdruckkurven des Systems Methanol—Wasser	981
Gutmann, V., und G. Hampel. Das Solvosystem Benzoylchlorid, 4. Mitt.: Spektrophotometrische Untersuchungen	1048
Hayek, E., und K. Kleboth. Ursachen der Löslichkeit von Siliciumdioxid in Hexafluorokieselsäure	1027
Kaspárek, F. Die chemische Dehydratation der Alkalidihydrogenphosphate mit Essigsäureanhydrid	1023
Sandell, K. B. Über die Tautomerie aromatischer Sulfonamide	1066
Schmid H., und G. Muhr. Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 18. Mitt.: Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol (Kurze Mitteilung)	1105
Schnell, E., und G. Wersin. Zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte von Siliciumtetrahalogeniden mit aromatischen N-Heterocyclen	1055
Toth, L. E., F. Benesovsky, H. Nowotny und E. Rudy. Der Dreistoff: Thorium—Bor—Kohlenstoff	956
Toth, L. E., H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy. Untersuchungen im Dreistoffsystem Thorium—Uran—Bor	945
Wittmann, A., K. O. Burger und H. Nowotny. Mono- und Disilicidsysteme der Eisengruppe.	961

Organische Chemie und Biochemie

Barakat, M. Z., und M. F. Abdel-Wahab. Die Oxydationswirkung von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat	1061
Fabrycy, A. Dimethylaminobasen von Dihydrofuranen und Phthalanen (Vorläufige Mitteilung).....	1099
Pailer, M., H. Wörther und A. Meller. Einige Umsetzungen von 2-Arylindandionen-(1,3)	1037
Prey, V., und A. Aszalos. Einige Reaktionen der Zuckersäure.....	998
Prey, V., E. Gutschik und P. Plank. Versuche zur Darstellung von Thio- β -butin und seiner Ester.....	1034
Riemschneider, R., H. Gallert und P. Andres. Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 22. Mitt.: Über die Herstellung von 1, 4, 5, 6, 7, 7-Hexachlor-bicyclo [2. 2. 1] hepten-(5)-bishydroxymethylen-(2, 3) ...	1075
Riemschneider, R., F. Herzel und H. J. Koetsch. Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen, 20. Mitt.: 2-Methylen-1, 4, 5, 6, 7, 7-hexachlor-bicyclo [2. 2. 1] hepten-(5)	1070
Riemschneider, R., und K. Heymons. Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens, 7. Mitt.: Isodicyclopentadien und Bortricyclopentadienyle	1080
Riemschneider, R., und H. Horak. Dicarbonsäuren und Lactonsäuren aus tert. Butyl-3,6-methylen-1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalsäureanhydrid vom Schmp. 74° (10. Mitt. über Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens)	1084
Schreiber, K., und G. Adam. Über die Darstellung von 3 β ,16 α - und 3 β ,16 β -Diacetoxy-5 α -pregnan-20-on	1093
Swoboda, J. Über die aus Methylisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehende Dicarbonsäure (Kurze Mitteilung)	1102
Tuppy, H. Eine mit dem gelben Sulfhydrylreagens N-(4-Dimethylamino-3,5-dinitrophenyl)-maleinimid untersuchte Aminosäuresequenz im Protein des Tabakmosaikvirus	992
Wessely, F., und J. Leitich. Die Reaktion von o-Chinolacetaten mit Allylmagnesiumbromid (Über die Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Chinole, 11. Mitt.)	1004

2 Jun 62
FILED IN STACKS



MODERNE LABORATORIUMSMÖBEL SCHAFFEN GUTES ARBEITSKLIMA

Alle Typen und Ausführungen

- in Stahlrohrrahmen
- mit Sockel oder Füßen
- furniert, mit Speziallack behandelt
- mit Kunststoffplattenbelag

HOLZVERWERTUNGSWERK NEUBERG
der

VEITSCHER MAGNESITWERKE-

ACTION-GESELLSCHAFT

Wien I, Schuberttring 10-12, Telefon 52 36 11